Série A, N° 4208
N° d'ordre
5059

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert HAGEMANN

PREMIÈRE THÈSE

Étude thermodynamique de l'hémioxyde de soufre par spectrométrie de masse

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Janvier 1964, devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE Président

MAGAT, ROTH } Examinateurs

Série A, N° 4208
N° d'ordre
5059

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

le grade de DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Robert HAGEMANN

PREMIÈRE THÈSE

Étude thermodynamique de l'hémioxyde de soufre par spectrométrie de masse

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 8 Janvier 1964, devant la Commission d'examen

MM. LAFFITTE Président

MAGAT, ROTH } Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen.....M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralo et Cristallo.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie Générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M^lle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. & Sédim.
GAUTHERET	T	Biologie vég. (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches Physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique Exp. des Fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie vég. (S.P.C.N.).
M^lle CAUCHOIS	T	Chimie Physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie Gén. (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique Générale.
DUBREIL	T	Arithm. & Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie Organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique & struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques.
AMIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallo.
J. P. MATHIEU	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végét. marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Chimie organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T	Optique théor. et appliq.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M^lle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. Comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Géographie Phys. et Géol. dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M. P. C.).
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (M. G. P.).
RIZET	T	Génétique.
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M^me TONNELAT	T	Physique théorique.
DIXMIER	T	Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique gén.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M^me CHAIX	T	Chimie biologique.
M^me HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN	T	Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M^me DUBREIL	T	Mathématique (Agrégé).
M^me LELONG	T	Mathématiques II (E. N. S.).
BELLAIR'	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J. E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiol. Végétale B.M.P.V.
CASTAING	T	Physique II Thermod. Orsay.
CURIEN	T	Minéralo. & Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie végét. Orsay.
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité.
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (P. C. B.).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches Physiques.
GUINOCHET	T	Biol. vég. S.P.C.N. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie minérale.
M^lle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algéb. et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
DENY	T	Mathématiques Gén. Orsay.
GERMAIN	T	Mécanique théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie Physique.
BERTHELOT	T	Phys. des particules Fond.
BRICART	T	Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
M^me ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie.
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Orsay).
M. JULIA	T	Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T	Biologie Anim. S.P.C.N. Orsay.
MAGAT	T	Physico-Chimie des radioéléments.
M^lle QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
LEMÉE	T	Physiol. vég. B.M.P.V. (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay).
CHATELET M.	T	Chimie P.C.B.
JEAN	T	Physique nucléaire Orsay.
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des radioélém. (Orsay).
M^me COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique.

ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T	Biologie animale PCB.
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
ACHER		Chimie Biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie animale PCB.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN.
BLAMONT	T	Géophysique ionosphère.
BOURREAU		Botanique.
CURIE D.		Physique MGP.
DURAND-DELGA	T	Géologie.
FRÉON	T	Chimie organique (Orsay).
HELLER	T	Physiolog. végétale.
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (SPCN).
MAGNAN	T	Physique SPCN.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie théorique & à la Phys. nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végétale SPCN.
Mme CHOQUET-BRUHAT.	T	Mécan. analytique et méc. céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. & Expérim.
LACOMBE	T	Métallurg. des métaux nucléaires.
BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géolog. dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABŒUF		Physiologie animale (Orsay).
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale PCB.
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay).
MALGRANGE	T	Technique Math. de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Anthropologie.
NOZÉRAN	T	Botanique II (Orsay.)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABÉLÈS		Physique SPCN.
AMAT		Physique PCB.
AUBOIN		Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL		Physique nucl. et radioactivité.
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche/mer).
BRUHAT	T	Mathématiques MPC.
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL		Physique MGP (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propé. (Orsay).
D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FURON		Géologie SPCN.
Mme GANS	T	Génétique.
GENÈVES		Biologie végétale PCB.
GUILBERT		Physique (CUS Orléans).
HUPE		Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE		Chimie PCB.
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des fluides.
ROUBINE		Electronique.
SILBER	T	Chimie PCB.
UEBERSFELD	T	Electronique.
YVON	T	Théories physiques.

Le secrétaire général.....R. POULLAIN.

A MES MAITRES

témoignage de respectueuse gratitude

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550011_0049

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Spectrométrie de Masse du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, sous la haute direction de Monsieur le Professeur MAGAT à qui nous devons une sincère gratitude pour l'intérêt qu'il a porté au développement de ces recherches.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'aide matérielle et technique du Commissariat à l'Energie Atomique. Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Monsieur ROTH, chef du Service des Isotopes Stables, à qui nous devons le sujet de cette étude, pour les conseils, les critiques et les encouragements qu'il a su nous prodiguer tout au long de notre travail.

Nous remercions particulièrement Monsieur NIEF, chef de la Section de Spectrométrie de Masse, qui nous a constamment conseillé et guidé dans nos recherches.

A Monsieur BOTTER, qui nous a fait profiter largement de son expérience et de ses connaissances, nous adressons nos sincères remerciements.

Nous ne saurions oublier tous nos camarades de laboratoire dont la contribution amicale nous a souvent été très précieuse.

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION, ANALYSE ET ÉTUDE DES CONDITIONS DE FORMATION DE L'HÉMIOXYDE DE SOUFRE

HISTORIQUE

En 1933, Schenk [1] découvre l'existence d'un nouvel oxyde de soufre et en étudie les divers modes de préparation, notamment par la combustion du soufre dans l'oxygène sous faible pression et par l'action de la décharge électrique sur l'anhydride sulfureux en présence de soufre.

De l'analyse stoechiométrique des produits de la réaction, condensés dans un piège refroidi à l'azote liquide, Schenk conclut que le rapport des atomes d'oxygène sur les atomes de soufre dans cet oxyde est égal à 1. Il propose la formule SO et le nom de monoxyde de soufre.

Il identifie d'autre part le spectre d'absorption ultra-violet, entre 2 400 Å et 4 000 Å, de ce monoxyde de soufre, au spectre d'émission obtenu en 1929 par Henri et Wolff [2], en faisant passer une décharge électrique dans SO_2. Martin [3] qui avait étudié ce spectre de bandes en 1932 l'avait attribué à la molécule diatomique SO. Cependant en 1940, Kondrat'eva et Kondrat'ev [4] montrent que le spectre d'absorption du monoxyde de soufre obtenu par Schenk ne correspond pas au spectre d'émission de SO, et pensent qu'il serait dû au dimère S_2O_2.

En 1950, Jones [5] étudie de nouveau les spectres d'absorption ultra-violet et infra-rouge attribués au monoxyde de soufre. Il arrive à la conclusion que ces spectres ne correspondent pas à une molécule diatomique, mais plutôt à une molécule telle que S_2O_2 ; il note cependant que des confirmations obtenues par diffraction électronique et par spectrométrie micro-ondes seraient souhaitables.

La preuve de l'existence d'un autre oxyde de soufre est donnée par Rao [6] en 1939. Il analyse les produits de la combustion du soufre dans l'oxygène sous pression réduite, après leur mise en solution dans du tétrachlorure de carbone. Il attribue la formule S_2O à ce sous-oxyde de soufre, et en propose un mode de formation à partir de SO et S_2O_2 selon la réaction :

$$S_2O_2 + SO \rightarrow S_2O + SO_2 .$$

En 1952, V. Murthy [7] reprend les expériences de Rao. Il étudie les produits de la combustion du soufre dans l'oxygène sous une pression de cinq à sept millimètres de mercure. Après élimination de l'anhydride sulfureux, il montre qu'il existe un produit de la réaction qui correspond à la formule S_2O. Ce produit donne un solide rouge orangé par condensation à la température de l'azote liquide, comme Schenk l'avait déjà noté.

De l'analyse des composés formés par la réaction des produits de la combustion avec la soude 2 N : soufre libre, sulfite, sulfate et thiosulfate, il conclut à la présence de S_2O et également à celle de S_2O_2. S_2O_2 serait, selon lui, le produit primaire de la combustion, et il subirait ensuite les décompositions suivantes :

$$3\,S_2O_2 \rightarrow 2\,S_2O + 2\,SO_2$$

et

$$2\,S_2O \rightarrow 3\,S + SO_2.$$

En 1952, Lazard, Nief et Roth [8] notent, au cours de l'analyse par spectrométrie de masse de divers échantillons de SO_2, la présence d'ions aux masses 80, 81, 82.

Les rapports d'intensité des signaux observés font attribuer la formule S_2O^+ à ces ions. Les molécules correspondantes S_2O seraient formées au cours de réactions secondaires dans la source d'ions du spectromètre de masse.

En 1956, Meschi et Myers [9] étudient les produits de la réaction entre le soufre et l'anhydride sulfureux dans une décharge électrique. De l'analyse au spectromètre de masse, de l'analyse stoechiométrique et des résultats obtenus par effusion gazeuse, ils concluent que l'existence de la molécule S_2O_2 est très improbable, qu'une quantité très faible de SO peut être présente dans le mélange $S_2O + SO_2$, et que les propriétés attribuées jusque là à S_2O_2 ou à SO sont celles de S_2O. L'hemioxyde de soufre S_2O est instable à la température de 25 °C ; sous faible pression, il se décompose lentement en soufre et anhydride sulfureux.

Enfin, en 1959 les mêmes auteurs [10] obtiennent le spectre micro-onde du sous-oxyde de soufre et l'attribuent à la molécule S_2O. Ils déterminent à partir du spectre la structure de la molécule. Cette molécule est asymétrique avec un angle de valences de 118 °. A partir de leurs conclusions, ces auteurs montrent que les spectres ultra-violet et infra-rouge obtenus par Jones sont ceux de la molécule S_2O.

Dans le but de vérifier si seul l'hémioxyde de soufre S_2O existe, ou s'il y a coexistence des molécules S_2O, SO et S_2O_2, nous avons étudié la réaction du soufre sur l'oxygène sous basse pression, dans une décharge haute fréquence.

Pour éviter la décomposition des produits de la réaction entre le moment de la formation et celui de l'analyse, nous avons relié directement le réacteur à la source d'ions d'un spectromètre de masse.

I. — Appareillage

Le réacteur A (voir fig. I) a un volume de 50 cm³, il contient environ 5 grammes de soufre pur et peut être chauffé au moyen d'un chauffe-ballon électrique. Il possède à sa partie supérieure une croix sur les bras de laquelle sont enroulés les fils provenant du générateur haute fréquence.

L'oxygène arrive par le tube T_1 relié au ballon B (550 cm³) par l'intermédiaire du capillaire C_2 (longueur 14,5 cm, diamètre 0,1 mm). Après réaction dans la croix qui a 12 cm de longueur et 1 cm de diamètre, les gaz sont envoyés dans la source du spectromètre de masse par le tube T_2 et le capillaire C_3 (longueur 12,5 cm, diamètre 0,2 mm). Le capillaire C_4 (longueur 12,5 cm, diamètre 2 mm) relie le réacteur à une pompe à vapeur de mercure. Il est possible de faire entrer dans la source d'ions du spectromètre de masse, un gaz contenu dans le ballon C (550 cm³), indépendamment du circuit du réacteur, par le capillaire C_1 (longueur 1,5 cm, diamètre 0,1 mm).

Pour un débit constant de l'oxygène par le capillaire C_2, il s'établit une pression stationnaire dans le réacteur. Cette pression est d'environ 0,3 mm de mercure quand la pression dans B est égale à 100 mm de mercure. Dans ces conditions, le débit à travers le capillaire C_2 est d'environ 100 cm³ NTP/jour et de 0,2 cm³ NTP/jour à travers C_3.

Un thermomètre permet de connaître la température au niveau du soufre dans le réacteur.

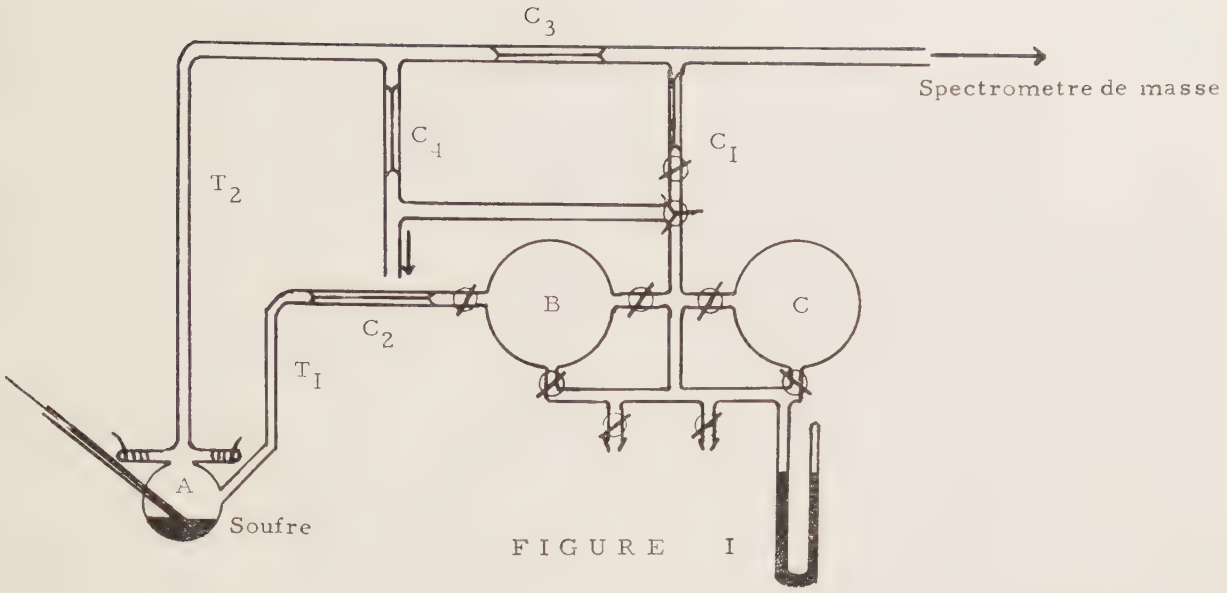


FIGURE I

Le spectromètre de masse utilisé est conçu pour l'analyse des gaz ; la source d'ions est classique et du type Nier. Le tube est courbé à 90° suivant un rayon de 15 cm.

Le générateur haute fréquence est un oscillateur à lampes (montage de Mesny), sa puissance est de 10 watts environ.

L'intérêt de la décharge haute fréquence utilisée ici, est de supprimer les électrodes métalliques nécessaires pour la décharge électrique ordinaire.

Le soufre utilisé est obtenu à partir de soufre pur cristallisé dans le sulfure de carbone et distillé sous vide.

II. — Résultats expérimentaux

1. — Préparation et mise en évidence de l'hémioxyde de soufre.

Le soufre étant introduit dans le réacteur A, on fait le vide dans la ligne à gaz du réacteur, on introduit l'oxygène dans le ballon B sous une pression de 80 mm de Hg. On chauffe le soufre jusqu'à fusion et on règle le chauffage pour que le soufre ne distille pas trop vite. L'oscillateur haute fréquence est mis en marche, la décharge s'établit alors dans la croix, et la température au niveau du soufre liquide se fixe à environ 165 °C. On relève alors le spectre de masse des gaz issus du réacteur. Pour les masses comprises entre 16 et 150 on obtient le spectre reproduit sur le tableau I. La colonne 4 où figurent les hauteurs relatives des pics, n'est donnée qu'à titre d'exemple car, nous y reviendrons par la suite, les proportions relatives des constituants sont très sensibles aux conditions de pression dans le réacteur et de température du soufre.

Ce spectre de masse peut être interprété comme celui d'un mélange de SO_2, S_2O, S_2 et O_2. Comme nous le verrons plus loin, il n'est pas nécessaire de supposer l'existence de molécules SO pour justifier la présence des ions de masse 48 correspondant à SO^+. On n'observe jamais d'ions de masse 96 correspondant à $S_2O_2^+$.

TABLEAU I

Spectre de masse du mélange SO_2, S_2O, S_2, O_2

Masses	Ions correspondants	Molécules pouvant être à l'origine de ces ions	Hauteurs relatives des pics*
16	O_2^{++}, O^+, S^{++}	O_2, S_2	1,31
24	SO^{++}	SO_2, S_2O	0,74
32	SO_2^{++}, O_2^+, S^+	SO_2, O_2, S_2	17,2
34	(i) S^+, O_2^+	S_2, O_2	0,66
48	SO^+	SO_2, S_2O	41,3
49	(i) SO^+	SO_2, S_2O	0,49
50	(i) SO^+	SO_2, S_2O	1,97
64	SO_2^+, S_2^+	SO_2, S_2, S_2O	100
65	(i) SO_2^+, S_2^+	SO_2, S_2, S_2O	1,15
66	(i) SO_2^+, S_2^+	SO_2, S_2, S_2O	6,15
80	S_2O^+	S_2O	59,4
81	(i) S_2O^+	S_2O	0,96
82	(i) S_2O^+	S_2O	5,5
96	$S_2O_2^+$	S_2O_2	0

(i) Pic isotopique correspondant aux isotopes du soufre et de l'oxygène.
* Energie des électrons 70 eV.

Pour dépouiller le spectre obtenu, il faut partir du spectre de SO_2 pur et considérer les pics isotopiques des molécules SO_2 et S_2.

Pour obtenir le spectre de SO_2, nous avons brûlé du soufre dans l'oxygène (soufre identique à celui placé dans le réacteur A et même oxygène) et analysé le SO_2 obtenu au spectromètre de masse dans les mêmes conditions de réglage de la source que lors de l'analyse de S_2O. Le spectre du SO_2 pur obtenu est reproduit dans le tableau II.

TABLEAU II

Spectre de masse de SO_2 pur

Masses	Ions	Hauteurs relatives des pics*
32	S^+, SO_2^{++}	5
33	(i) S^+, SO_2^{++}	$\simeq$ 0,06
34	(i) S^+	0,23
48	SO^+	41,4
49	(i) SO^+	0,35
50	(i) SO^+	1,96
64	SO_2^+	100
65	(i) SO_2^+	0,88
66	(i) SO_2^+	4,93

(i) Pic isotopique correspondant aux isotopes du soufre et de l'oxygène.
* Energie des électrons 70 eV.

2. — Etude du spectre de masse des gaz issus de la réaction.

Pour faire l'étude du spectre de masse des gaz issus de la réaction, nous avons besoin de connaître :

1° Les quantités de SO_2 et de soufre sous forme de molécules S_2 qui contribuent au pic de masse 64.

2° Les quantités d'ions SO^+ qui proviennent, par impact électronique, de l'anhydride sulfureux présent dans le mélange. La connaissance de ces quantités est nécessaire pour savoir si la molécule SO est formée dans la réaction.

A partir du spectre de masse de l'anhydride sulfureux pur, nous pouvons établir les résultats suivants :

a) Le pourcentage de décomposition en ions SO^+ des molécules SO_2 dans la source du spectromètre de masse suivant le processus :

$$SO_2 + e^- \rightarrow SO^+ + O + 2\,e$$

est donné par le rapport SO^+/SO_2^+. Ce rapport est égal à $\dfrac{SO^+}{SO_2^+} = 0{,}414$.

b) En utilisant les intensités des pics 65 et 66, il est possible de déterminer les contributions des ions SO_2^+ et S_2^+ au pic de masse 64. En effet, pour SO_2 pur :

$$\frac{\text{Pic } 66}{\text{Pic } 64} = \frac{^{34}S\ ^{16}O\ ^{16}O + {}^{32}S\ ^{18}O\ ^{16}O + {}^{32}S\ ^{17}O\ ^{17}O + {}^{33}S\ ^{17}O\ ^{16}O}{{}^{32}S\ ^{16}O\ ^{16}O} = \frac{^{34}S}{^{32}S} + 2\frac{^{18}O}{^{16}O} + \left(\frac{^{17}O}{^{16}O}\right)^2 + 2\frac{^{33}S}{^{32}S} \times \frac{^{17}O}{^{16}O}$$

et

$$\frac{\text{Pic } 65}{\text{Pic } 64} = \frac{^{33}S\ ^{16}O\ ^{16}O + {}^{32}S\ ^{17}O\ ^{16}O}{{}^{32}S\ ^{16}O\ ^{16}O} = \frac{^{33}S}{^{32}S} + 2\frac{^{17}O}{^{16}O}$$

Nous avons pris pour les rapports isotopiques de l'oxygène les valeurs suivantes :

$$\frac{^{18}O}{^{16}O} = 0{,}002 \text{ et } \frac{^{17}O}{^{16}O} = 0{,}000\,4\ .$$

Nous obtenons :

$$\frac{\text{Pic } 65}{\text{Pic } 64} = \frac{^{33}S}{^{32}S} + 0{,}000\,8\ ;\ \text{Or, sur le spectre de } SO_2\ \frac{65}{64} = 0{,}008\,8$$

donc :

$$\boxed{\frac{^{33}S}{^{32}S} = 0{,}008}\ .$$

La valeur de ce rapport donnée par les tables [24] est 0,007 8.

Dans le rapport $\dfrac{\text{Pic } 66}{\text{Pic } 64}$ nous négligeons les quantités $\left(\dfrac{^{17}O}{^{16}O}\right)^2 = 16 \times 10^{-8}$ et $2\dfrac{^{33}S}{^{32}S} \times \dfrac{^{17}O}{^{16}O} = 64.10^{-7}$

d'où : $\dfrac{\text{Pic } 66}{\text{Pic } 64} = \dfrac{^{34}S}{^{32}S} + 2\dfrac{^{18}O}{^{16}O}$. Sur le spectre de SO_2, nous mesurons le rapport $\dfrac{66}{64} = 0{,}493$

donc :

$$\boxed{\frac{^{34}S}{^{32}S} = 0{,}045\,3}\ .$$

La valeur donnée par les tables [24] est 0,044 0*.

Considérons maintenant la molécule S_2 :

$$\frac{\text{Pic } 66}{\text{Pic } 64} = \frac{^{34}S\ ^{32}S + {}^{33}S\ ^{33}S}{^{32}S\ ^{32}S} = 2\frac{^{34}S}{^{32}S} + \left(\frac{^{33}S}{^{32}S}\right)^2 .$$

Nous négligeons la quantité $\left(\frac{^{33}S}{^{32}S}\right)^2 = 64 \times 10^{-6}$;

$$\frac{\text{Pic } 66}{\text{Pic } 64} = 2\frac{^{34}S}{^{32}S} = 0{,}0906\ .$$

Maintenant, si nous mesurons sur le spectre correspondant au mélange des molécules SO_2, S_2, S_2O et O_2 un rapport $\frac{66}{64} = X$, nous pouvons connaître les contributions respectives des ions SO_2^+ et S_2^+ au pic de masse 64, puisque :

$$S_2^+\ \% = \frac{X - 0{,}049\,3}{0{,}090\,6 - 0{,}049\,3} \times 100 = a$$

$$SO_2^+\ \% = 100 - a = b\ .$$

Connaissant l'intensité du courant ionique dû aux ions SO_2^+, nous pouvons déduire la quantité d'ions SO^+ provenant de SO_2 par la relation :

$$\frac{SO^+}{SO_2^+} = 0{,}414\ .$$

Enfin, le rapport du pic isotopique 82 de S_2O^+ au pic principal 80 nous donne :

$$\frac{\text{Pic } 82}{\text{Pic } 80} = \frac{^{34}S\ ^{32}S\ ^{16}O + {}^{32}S\ ^{32}S\ ^{18}O + {}^{33}S\ ^{33}S\ ^{16}O + {}^{33}S\ ^{32}S\ ^{17}O}{^{32}S\ ^{32}S\ ^{16}O} = 2\frac{^{34}S}{^{32}S} + \frac{^{18}O}{^{16}O} + \left(\frac{^{33}S}{^{32}S}\right)^2 + 2\frac{^{33}S}{^{32}S} \cdot \frac{^{17}O}{^{16}O}$$

d'où $\frac{\text{Pic } 82}{\text{Pic } 80} = 0{,}092\,6$ en négligeant les quantités $\left(\frac{^{33}S}{^{32}S}\right)^2$ et $2\frac{^{33}S}{^{32}S} \times \frac{^{17}O}{^{16}O}$.

Le tableau I donne $\frac{82}{80} = 0{,}0925$; ceci permet d'attribuer les ions de masse 80 à la présence de S_2O et non à SO_3, molécule de masse 80 pour laquelle le rapport $\frac{82}{80}$ serait sensiblement deux fois plus petit.

Ces résultats préliminaires acquis, nous avons étudié avec précision le spectre de masse des gaz issus du réacteur. Nous nous sommes placés dans des conditions où il y a un pourcentage suffisamment élevé de

* On sait : *a*) qu'il existe des variations de quelques pour cent entre les différents rapports $^{34}S/^{32}S$ observés dans la nature.

b) que nos rapports ne sont pas absolus.

S_2O par rapport à SO_2 et où les proportions relatives des différents composants sont suffisamment stables. Ceci est réalisé pour une température de 160° à 170 °C au niveau du soufre, quand la pression d'oxygène est de 80 mm de Hg dans le ballon B. Nous avons alors enregistré les pics correspondant aux masses 32, 34, 48, 64, 66, 80 et 82. A partir des mesures du rapport $\frac{66}{64}$ nous avons calculé, comme nous l'avons dit ci-dessus, les contributions respectives des ions SO_2^+ et S_2^+ au pic de masse 64, les quantités de SO^+ provenant de SO_2 et les rapports

$$\frac{SO^+_{\text{total}} - SO^+_{(\text{de } SO_2)}}{S_2O^+} \text{ et } \frac{S_2^+}{S_2O^+}.$$

Les résultats sont donnés dans le tableau III.

TABLEAU III

Spectre de masse du mélange SO_2, S_2O, S_2, O_2 et détermination des rapports $\frac{SO^+_{\text{total}} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+}$ et S_2^+/S_2O^+.
Le pic de masse 64 est pris égal à 100

Mesures	$\frac{\text{Pic 34}}{\text{Pic 32}}$	$\frac{\text{Pic 66}}{\text{Pic 64}}$	$\frac{\text{Pic 82}}{\text{Pic 80}}$	SO_2^+	S_2^+	S_2O^+	SO^+	$\frac{SO^+_{\text{total}} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+}$	$\frac{S_2^+}{S_2O^+}$
1	0,039	0,057 2		80,9	19,1	39,7	41,7	0,206	0,482
2	0,039	0,057 5		80,2	19,8	43,1	42,6	0,218	0,457
3	0,039	0,059 1		76,3	23,7	47,1	41,8	0,217	0,506
4	0,038	0,061 0		71,7	28,3	54,8	41,5	0,215	0,520
5	0,038	0,061 5		70,5	29,5	59,4	41,4	0,205	0,497
6	0,038	0,065 0		62	38	61,4	38,5	0,208	0,617
remarques	mesuré	mesuré	moyenne 0,093	calculé	calculé	mesuré	mesuré	moyenne 0,210	

La première mesure faite correspond à une température de 160 °C au niveau du soufre, la dernière correspond à 170 °C, la température évoluant très lentement au cours des six mesures.

3. — Etude de la composition des gaz issus du réacteur en fonction de la température du soufre et de la pression d'oxygène.

Nous avons étudié la composition des gaz sortant du réacteur pour une pression déterminée de l'oxygène dans B, en fonction de la température au niveau du soufre, c'est-à-dire en fonction de la tension de vapeur du soufre dans la décharge haute fréquence. En chauffant le ballon A lentement, nous avons noté à différentes températures, les intensités relatives des pics aux masses 48, 64, 66 et 80.

Comme précédemment, à partir du rapport mesuré $\frac{66}{64}$, nous avons calculé les proportions de SO_2^+ et de S_2^+, celles de S_2O^+ par rapport à SO_2^+, puis les quantités de SO^+ provenant de SO_2 et enfin les rapports :

$$\frac{SO^{+}_{total} - SO^{+}_{(SO_2)}}{S_2O^{+}} \text{ et } \frac{S_2^{+}}{S_2O^{+}}.$$

La pression d'oxygène dans le ballon B était égale à 20 mm de Hg.

Les résultats sont donnés dans le tableau IV où les intensités des pics sont rapportées à celle du pic 64 prise égale à 100.

TABLEAU IV

Spectre de masse en fonction de la température au niveau du soufre

T °C	87°	93°	102°	107°	118°	128°	134°	149°	Remarques
Pic 64 SO_2^+, S_2^+	100	100	100	100	100	100	100	100	
Pic 64 SO_2 p. 100	85,5	84,5	81,2	79	74,2	69,8	67,2	27,5	calculé à partir du rapport $\frac{66}{64}$
Pic 48 SO^+	37,9	37,8	37	36,8	35,6	34,6	34,4	28,1	Mesuré
SO^+ de SO_2	35	34,6	33,3	32,4	30,3	28,6	27,5	11,3	calculé par (SO^+) de $(SO_2) = 0{,}414 \times (SO_2^+)$
Pic 80 S_2O^+	13,1	14,7	18	19,2	23,9	27,2	30,4	76,8	Mesuré
$\frac{SO^+_{tot} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+}$	0,220	0,218	0,209	0,228	0,219	0,221	0,225	0,219	Moyenne 0,220
S_2O^+/SO_2^+	0,153	0,175	0,222	0,243	0,322	0,390	0,452	2,79	
S_2^+/S_2O^+									Moyenne 1,10

Nous avons fait la même étude en réduisant la pression d'oxygène à 10 mm de Hg pour des températures au niveau du soufre, comprises entre 85° et 122°. Les résultats sont les suivants :

$$\frac{S_2O^+}{SO_2^+} = 0{,}219 \text{ à } 85° \qquad \frac{S_2O^+}{SO_2^+} = 1{,}498 \text{ à } 122°$$

$$\frac{SO^+_{total} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+}$$ Valeur moyenne 0,217

$$\frac{S_2^+}{S_2O^+}$$ Valeur moyenne 1,3.

Dans le tableau V nous donnons les rapports S_2O^+/SO_2^+ mesurés à différentes températures au niveau du soufre, pour des pressions d'oxygène dans le ballon B égales à 10, 20 et 40 mm de Hg.

TABLEAU V

Intensités relatives des pics S_2O^+ et SO_2^+, en fonction de la température au niveau du soufre.

P_{O_2}	T °C	65°	72°	81°	85°	89°	94°	99°	103°	104°	111°	116°	122°
10 mm Hg dans B....	$\frac{S_2O^+}{SO_2^+}$	0,135	0,159	0,193	0,219	0,247	0,293	0,373	0,669	0,840	1,09	1,28	1,50

P_{O_2}	T °C	77°	82°	87°	93°	98°	102°	107°	109°	118°	122°	128°	134°	149°
20 mm Hg dans B	$\frac{S_2O^+}{SO_2^+}$	0,130	0,139	0,153	0,175	0,203	0,222	0,243	0,275	0,322	0,347	0,390	0,452	2,79

P_{O_2}	T °C	85°	98°	104°	107°	111°	120°	126°	132°	140°	145°	150°	155°
40 mm Hg dans B....	$\frac{S_2O^+}{SO_2^+}$	0,087	0,106	0,120	0,129	0,147	0,174	0,218	0,277	0,402	0,550	0,844	1,48

III. — Discussion des résultats

Sur les spectres de masse des gaz issus de la décharge haute fréquence, le rapport du pic isotopique de masse 82 au pic principal de masse 80, est égal à 0,093. Cette valeur nous permet d'attribuer les ions de masse 80 aux ions S_2O^+ et non aux ions SO_3^+. Ceci confirme les résultats antérieurs de LAZARD et al. [8] qui avaient, de plus, étudié directement le spectre de masse de SO_3.

Dans aucune expérience nous n'avons relevé d'ions de masse 96 correspondant à $S_2O_2^+$ dans le spectre des produits de la réaction. Si des molécules S_2O_2 se formaient dans la décharge haute fréquence, il faudrait, pour expliquer nos résultats, que toutes les molécules S_2O_2 présentes dans la source d'ions, soient dissociées par impact électronique, ou que la durée de vie moyenne de la molécule S_2O_2 soit notablement inférieure à la seconde, la durée du parcours moyen des molécules depuis le réacteur jusqu'au collecteur d'ions étant de l'ordre de 1 à 2 secondes. Nous verrons plus loin que ces hypothèses ne sont pas vraisemblables.

Dans le tableau V, nous remarquons que pour un débit constant d'oxygène, la quantité de S_2O formée croît par rapport à celle de SO_2, avec la température du soufre, le rapport S_2O^+/SO_2^+ augmentant considérablement au moment où le soufre distille dans le réacteur. Cependant, pour l'étude du spectre de masse (tableau III), il est impossible de se placer dans ces conditions, car la vapeur de soufre qui distille jusqu'au niveau de la croix gêne le passage de la décharge. Celle-ci étant instable, les proportions de S_2O^+ et SO_2^+

subissent de grandes variations qui s'empêchent une étude précise du spectre. Donc, bien que nous ayons pu obtenir au cours de certaines expériences 2 à 3 fois plus de S_2O que de SO_2, nous avons préféré nous placer dans les conditions de meilleure stabilité de la décharge pour étudier le spectre de masse, même au prix de proportions de S_2O sensiblement plus faibles.

Dans le tableau III, nous donnons les valeurs du rapport du pic de masse 34 au pic de masse 32. Le pic de masse 34 est le pic isotopique du soufre et de l'oxygène. Ces mesures nous permettent d'évaluer la contribution de l'oxygène au pic de masse 32. Comme nous avons mesuré, avant la mise en marche de la décharge haute fréquence, l'intensité du pic de masse 32 qui correspond à l'oxygène pur, nous pouvons conclure qu'après réaction, moins de 2 % de l'oxygène envoyé dans le réacteur ne s'est pas combiné.

L'étude du spectre de masse des gaz issus de la réaction nous montre que les ions SO^+ proviennent de la dissociation par impact électronique des molécules SO_2 et S_2O présentes dans la source d'ions du spectromètre de masse, suivant les processus :

$$SO_2 + e^- \rightarrow SO^+ + 2\,e^-$$

$$\text{et} \quad S_2O + e^- \rightarrow SO^+ + 2\,e^- .$$

En effet, les valeurs mesurées pour le rapport :

$$\frac{SO^+_{(\text{total})} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+} = \frac{SO^+_{(S_2O)}}{S_2O^+}$$

sont constantes dans les limites de la précision de nos mesures et égales à $0{,}215 \pm 0{,}005$. Nous pouvons donc affirmer qu'il n'y a pas de quantités appréciables de SO dans le mélange.

Il n'est pas possible de connaître le pourcentage relatif de formation des ions S_2^+ et S_2O^+, les ions S_2^+ étant formés suivant

$$S_2O + e^- \rightarrow S_2^+ + O + 2\,e^- .$$

En effet, les valeurs obtenues pour le rapport S_2^+/S_2O^+ varient de 0,457 à 1,3 suivant les expériences. Nous avons noté que ce rapport augmentait avec la durée des introductions de S_2O dans la source d'ions du spectromètre de masse. Ces résultats semblent montrer qu'une partie des ions S_2^+ provient du soufre résultant de la décomposition de S_2O entre le capillaire C_3 et la source d'ions. Nous pouvons donc admettre que la fraction relative d'ionisation des ions S_2^+ et S_2O^+ par impact électronique, est égale ou inférieure à la valeur minimum mesurée de ce rapport, donc :

$$\frac{S_2^+}{S_2O^+} \leqslant 0{,}45 .$$

Il faut noter que le soufre provenant du ballon A, après avoir réagi dans la décharge se condense sur les parois du tube T_2, avant le capillaire d'entrée dans le spectromètre de masse, et ne peut être mis en évidence car sa tension de vapeur, qui est de l'ordre de 10^{-5} mm de Hg, ne permet pas d'obtenir de signal ionique mesurable.

Relation entre les pressions de soufre, d'anhydride sulfureux et d'hémioxyde de soufre dans la décharge.

Le tableau V donne les intensités des pics S_2O^+ et SO_2^+ en fonction de la température au niveau du soufre qui fixe sa tension de vapeur dans la décharge.

Dans les conditions de température et de pression des trois séries de mesures, la vapeur de soufre est constituée par des molécules S_8. Dans la décharge haute fréquence nous introduisons de l'oxygène et du soufre ;

l'analyse des spectres de masse montre que tout l'oxygène a pratiquement réagi dans la décharge et que le gaz est constitué d'un mélange de SO_2 et de S_2O. Les courants ioniques mesurés sont proportionnels aux pressions de S_2O et de SO_2 dans la source, et nous admettons que le coefficient de proportionnalité est le même pour ces deux espèces de molécules, c'est-à-dire que les probabilités d'ionisation à 70 eV sont les mêmes.

En négligeant la décomposition de S_2O entre C_3 et la source d'ions, nous pouvons donc écrire :

$$\frac{S_2O^+}{SO_2^+} = \frac{P_{S_2O}}{P_{SO_2}}$$

P_{S_2O} et P_{SO_2} étant les pressions de S_2O et de SO_2 dans l'enceinte.

Ecrivons les réactions de formation de SO_2 et de S_2O à partir de S_8 et O_2 :

$$1/8\ S_8 + O_2 \rightarrow SO_2 \qquad (1)$$

$$1/2\ S_8 + O_2 \rightarrow 2\ S_2O\ . \qquad (2)$$

L'oxygène n'étant plus observé dans les produits de la réaction, nous pouvons écrire l'équation suivante obtenue en soustrayant l'équation (1) de l'équation (2) :

$$3/8\ S_8 + SO_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ . \qquad (3)$$

Nous écrivons ainsi le bilan des réactions qui ont lieu à la température de la décharge, sans connaître les réactions intermédiaires qui s'y passent. Pour savoir si l'équilibre de formation de S_2O est réalisé dans la décharge, nous allons chercher à mettre en évidence la constante d'équilibre relative à la réaction (3).

Pour ce calcul, nous admettrons que les pressions partielles de SO_2 et S_2O issus de la décharge sont proportionnelles aux courants ioniques, SO_2^+ et S_2O^+, mesurés sur le spectre de masse du mélange, et que la pression de soufre dans la décharge est égale à la tension de vapeur de soufre à la température mesurée dans le ballon A.

Ecrivons la constante d'équilibre en fonction des pressions partielles pour la réaction (3) :

$$K_3 = \frac{(P_{S_2O})^2}{(P_{SO_2})\,(P_{S_8})^{3/8}}\ .$$

La pression totale P à la sortie de la décharge est la somme des pressions partielles de SO_2, de S_2O et de S_8 soit :

$$P_{S_2O} + P_{SO_2} + P_{S_8} = P\ .$$

Au cours de nos expériences nous n'avons pas mesuré directement la pression totale P, la réactivité des produits formés rendant difficile l'emploi d'un manomètre. Cependant, il est possible d'en estimer la valeur.

Exprimons $P_{(S_2O)}$ et $P_{(SO_2)}$ en fonction de P_{S_8} et de la quantité

$$R = \frac{P_{(S_2O)}}{P_{(SO_2)}}$$

nous avons :

$$P_{SO_2}(1 + R) + P_{S_8} = P$$

d'où :

$$P_{SO_2} = \frac{P - P_{S_8}}{1 + R} \quad \text{et} \quad P_{S_2O} = \frac{R}{1 + R}(P - P_{S_8})$$

ce qui donne pour K_3 :

$$K_3 = \frac{R^2}{1 + R} \frac{P - P_{S_8}}{(P_{S_8})^{3/8}} . \qquad (4)$$

Pour chaque température, nous connaissons la pression P_{S_8} et le rapport R. K_3 ne dépend que des conditions dans la décharge. Nous avons calculé P en écrivant pour différentes températures $T°_1$, $T°_2$, $T°_3$, etc... du ballon A, les égalités suivantes dans lesquelles on remplace R et P_{S_8} par leurs valeurs pour chaque température :

$$\left(\frac{R^2}{1 + R} \frac{P - P_{S_8}}{(P_{S_8})^{3/8}}\right)_{T°_1} = \left(\frac{R^2}{1 + R} \frac{P - P_{S_8}}{(P_{S_8})^{3/8}}\right)_{T°_2}$$

$$\left(\frac{R^2}{1 + R} \frac{P - P_{S_8}}{(P_{S_8})^{3/8}}\right)_{T°_1} = \left(\frac{R^2}{1 + R} \frac{P - P_{S_8}}{(P_{S_8})^{3/8}}\right)_{T°_3}$$

$$\left(\quad - \quad - \quad \right)_{T°_1} = \left(\quad - \quad - \quad \right)_{T°_4} \qquad \text{etc...}$$

Nous obtenons, en faisant les moyennes des valeurs trouvées :

Série $P_{O_2} = 10$ mm dans B	$P = 0{,}016\,9$ mm
Série $P_{O_2} = 20$ mm dans B	$P = 0{,}049\,0$ mm
Série $P_{O_2} = 40$ mm dans B	$P = 0{,}135\,3$ mm .

Les valeurs de la pression totale sont en accord avec les résultats que l'on obtient en étudiant le débit du capillaire C_2. Les valeurs de P qui correspondent au régime de Poiseuille et au régime moléculaire encadrent les précédentes.

Remarquons toutefois que la pression totale augmente au cours de la réaction, puisque en effet une molécule d'oxygène donne naissance à deux molécules de S_2O ; mais nous admettons en première approximation que cette variation est négligeable lorsque le rapport S_2O^+/SO_2^+ est inférieur à 0,3.

Connaissant P, nous avons calculé K_3 ; nous obtenons les résultats indiqués dans le tableau VI, où les pressions sont exprimées en atmosphères.

Dans chaque série de résultats, nous remarquons une bonne homogénéité des valeurs trouvées pour K_3, ce qui montre que l'équation (4) concernant le bilan global des réactions dans la décharge est applicable dans les hypothèses faites, notamment que S_2O est formé dans la décharge en équilibre avec SO_2 et S_8.

Les valeurs de K_3 trouvées pour les séries où $P = 6{,}45 . 10^{-5}$ atmosphère et $P = 17{,}8 . 10^{-5}$ atmosphère concordent dans les limites de précision de nos mesures et nous pouvons admettre pour K_3 la valeur $1{,}25 . 10^{-4}$. Pour la série de mesures où $P = 2{,}22 . 10^{-5}$ atmosphère, nous nous étions placés dans des conditions limites de pression, c'est-à-dire presque à l'extinction de la décharge ; le régime de celle-ci étant différent, il est donc normal de trouver pour K_3 une valeur qui s'écarte des précédentes.

Tableau VI

Valeur de la constante K_3 dans les conditions de la décharge

$P = 2{,}22.10^{-5}$ atmosphère		$P = 6{,}45.10^{-5}$ atmosphère		$P = 17{,}8.10^{-5}$ atmosphère	
Température au niveau du soufre	$K_3 \times 10^4$	Température au niveau du soufre	$K_3 \times 10^4$	Température au niveau du soufre	$K_3 \times 10^4$
65°	0,63	77°	1,26	85°	1,24
72°	0,73	82°	1,17	98°	1,19
81°	0,69	87°	1,17	104°	1,24
85°	0,72	93°	1,18	107°	1,27
89°	0,73	98°	1,28	111°	1,39
94°	0,71	102°	1,27	120°	1,30
99°	0,70	107°	1,09	126°	1,44
		109°	1,20	132°	1,24
K_3 moyen = 0,70		K_3 moyen = 1,20		K_3 moyen = 1,29	

D'autre part, nous pouvons démontrer que l'équilibre de constante K_3 n'est pas compatible avec la formation de molécules S_2O_2 comme source unique des ions S_2O^+. En effet, si S_2O_2 était formé suivant la réaction :

$$1/4\ S_8 + 2\ SO_2 \rightleftarrows 2\ S_2O_2$$

avec la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(P_{S_2O_2})^2}{(P_{SO_2})^2\,(P_{S_8})^{1/4}},$$

la pression partielle de S_2O_2 serait celle que nous avions attribuée à S_2O, puisque les ions S_2O^+ seraient formés à partir des molécules S_2O_2 par impact électronique. Donc :

$$\frac{K}{K_3} = \frac{(P_{S_2O_2})^2}{(P_{S_8})^{1/4}\,(P_{SO_2})^2} \times \frac{(P_{S_8})^{3/8}\,(P_{SO_2})}{(P_{S_2O})^2} = \frac{(P_{S_8})^{1/8}}{P_{SO_2}},$$

d'où

$$K = K_3\,\frac{(P_{S_8})^{1/8}}{P_{SO_2}}.$$

Dans les séries de mesures où K_3 a été trouvé constant, le rapport $\frac{(P_{S_8})^{1/8}}{P_{SO_2}}$ variant environ d'un facteur 2, K ne peut être constant. Ce qui conduit à rejeter l'hypothèse de la formation de S_2O_2.

IV. — Conclusions

Nous observons donc la formation d'un mélange de SO_2 et de S_2O, en faisant réagir le soufre et l'oxygène dans une décharge haute fréquence, dans un domaine de pressions totales comprises entre $2{,}25.10^{-5}$

atmosphère et environ 5.10^{-4} atmosphère. Nous avons montré que pour des valeurs du rapport S_2O^+/SO_2^+ inférieures à 0,3, les proportions relatives de SO_2 et de S_2O sont gouvernées par la tension de vapeur de soufre qui existe dans la décharge, les produits de la réaction étant formés à l'équilibre à la température régnant dans la décharge.

Une partie du soufre observé sous forme S_2 et une partie du SO_2 proviennent probablement de la décomposition de S_2O entre le capillaire C_3 et la source d'ions, suivant le processus admis, notamment par V. Murthy :

$$2\,S_2O \rightarrow SO_2 + 3/2\,S_2\,.$$

Nous pouvons admettre que dans les meilleures conditions, nous formons au moins 75 % de S_2O dans le mélange $S_2O + SO_2$.

Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pu mettre en évidence les molécules SO ou S_2O_2. L'absence de SO a été établie par la détermination du rapport :

$$\frac{SO^+_{total} - SO^+_{(SO_2)}}{S_2O^+} = \frac{SO^+_{(S_2O)}}{S_2O^+}$$

qui est constant dans tout le domaine de nos conditions expérimentales.

L'absence de molécules $S_2O_2^+$ est établie par trois résultats :

1. L'absence d'ions $S_2O_2^+$ alors que le spectromètre de masse permettait d'analyser une seconde plus tard les produits de la réaction.

2. Les grandes proportions de S_2O trouvées par rapport à SO_2 ne peuvent s'expliquer par l'existence du composé intermédiaire S_2O_2 se décomposant, d'après V. Murthy selon le processus $3\,S_2O_2 \rightarrow 2\,S_2O + 2\,SO_2$, processus qui implique au maximum 50 % de S_2O.

3. Nous avons démontré l'existence d'une constante d'équilibre entre les espèces S_2O, SO_2, et S_8 dans les conditions de la décharge, alors qu'il n'est pas possible d'en calculer une entre les espèces S_2O_2, S_8 et SO_2 à partir de nos résultats expérimentaux.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE FORMATION DE S_2O PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

INTRODUCTION

Pour déterminer la chaleur de formation de S_2O par spectrométrie de masse, nous avons étudié les deux réactions suivantes qui ont lieu dans la source d'ions du spectromètre de masse :

$$S_2O_{(g)} + e^- \rightarrow SO^+_{(g)} + S_{(g)} + 2\,e^- + \Delta H_1 \qquad (1)$$

$$SO_{2\,(g)} + e^- \rightarrow SO^+_{(g)} + O_{(g)} + 2\,e^- + \Delta H_2\,. \qquad (2)$$

Nous pouvons en effet écrire :

$$\Delta H_1 = \Delta H_f\,(SO^+\,g) + \Delta H_f\,(S\,g) - \Delta H_f\,(S_2O\,g)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_f\,(SO^+\,g) + \Delta H_f\,(O\,g) - \Delta H_f\,(SO_2\,g)$$

d'où

$$\Delta H_f\,(S_2O\,g) = \Delta H_f\,(SO^+\,g) + \Delta H_f\,(S\,g) - \Delta H_1$$

et

$$\Delta H_f\,(SO^+\,g) = \Delta H_2 - \Delta H_f\,(O\,g) + \Delta H_f\,(SO_2\,g)\,.$$

Nous obtenons donc :

$$\Delta H_f\,(S_2O\,g) = \Delta H_2 - \Delta H_1 + \Delta H_f\,(SO_2\,g) + \Delta H_f\,(S\,g) - \Delta H_f\,(O\,g)\,.$$

Dans cette équation tous les termes sont connus sauf ΔH_1 et ΔH_2 que nous pouvons estimer en mesurant les potentiels d'apparition des ions fragments SO^+ provenant de S_2O et SO_2. Cette méthode conduit seulement à une estimation de ΔH_1 et ΔH_2 car, par impact électronique, les fragments obtenus se forment avec une énergie de translation et d'excitation indéterminée.

D'autre part, Meschi et Myers [10] ont établi, à partir de l'étude du spectre micro-onde de S_2O, que cette molécule a une structure dissymétrique S–S–O. Par impact électronique dans la source d'ions du spectro-

mètre de masse, les molécules S_2O peuvent donc se fragmenter en ions S_2^+ et SO^+. Pour différencier les ions S_2^+ issus de S_2O et ceux issus des molécules S_2 présentes également dans la source, nous avons mesuré le potentiel d'ionisation de la molécule S_2, les valeurs publiées pour ce potentiel d'ionisation étant très divergentes au moment où nous avons entrepris cette étude. Par souci d'homogénéité avec nos autres déterminations de potentiels d'apparition, nous avons également déterminé le potentiel d'ionisation de la molécule SO_2, et le potentiel d'apparition des ions fragments SO^+ provenant de SO_2.

Les valeurs bibliographiques de ces potentiels d'ionisation ou d'apparition sont les suivantes :

SO_2^+	12,05 ± 0,5 eV	Spectroscopie 1933, 1938, 1942 [11]
	13,4 ± 0,3 eV	Impact électronique 1933 [11]
	12,42 ± 0,06 eV	Photoionisation 1953 [12]
	12,34 ± 0,02 eV	— 1957 [12]
SO^+ (de SO_2)	16,6 ± 0,5 eV	Impact électronique 1933 [11]
	16,1 ± 0,2 eV	— — 1957 [13]
S_2^+ (de S_2)	10,7 ± 0,3 eV	Impact électronique 1934 [11]
	8,3 ± 0,2 eV	— — 1956 [14]
	10,0 ± 0,3 eV	— — 1957 [13]
	9,6 ± 0,5 eV	— — 1962 [15] *
	9,9 ± 0,3 eV	— — 1962 [16] *

I. — Etude des potentiels d'ionisation et d'apparition des molécules S_2O, SO_2 et S_2 par spectrométrie de masse

1. — Conditions expérimentales.

Nous ne disposions pas de source d'électrons monoénergétiques, mais nous avons réglé les conditions dans la source du spectromètre de masse afin de définir le mieux possible l'énergie des électrons.

Nous avons supprimé le champ magnétique de focalisation des électrons dans la source d'ions et mis l'électrode repousseuse d'ions et la source au même potentiel. Le courant électronique a été réduit à 0,25 mA. L'énergie des électrons peut être choisie entre 5 et 100 volts.

Les mesures des potentiels d'ionisation et d'apparition sont faites par rapport au potentiel d'ionisation de l'argon que nous avons pris égal à 15,75 eV.

Nous avons utilisé trois méthodes de détermination de potentiels d'ionisation et d'apparition à partir des courbes d'efficacité d'ionisation donnant le courant ionique en fonction de l'énergie des électrons :

1) La méthode d'extrapolation linéaire.

2) La méthode dite « ion vanishing current method » qui consiste à repérer l'énergie des électrons pour laquelle les premiers ions apparaissent.

3) La méthode des écarts dans laquelle on normalise les courbes d'efficacité d'ionisation de l'argon et de l'ion considéré afin que leurs portions linéaires aient des pentes égales, et l'on note les différences des énergies des électrons sur les deux courbes pour des courants ioniques donnés.

2. — Potentiel d'ionisation de SO_2.

La moyenne des mesures du potentiel d'ionisation de la molécule SO_2 nous conduit à la valeur suivante :

$$V_I(SO_2) = 12{,}5 \pm 0{,}2 \text{ eV} .$$

* Nos mesures du potentiel d'ionisation de S_2 ont été faites antérieurement à la publication de ces références.

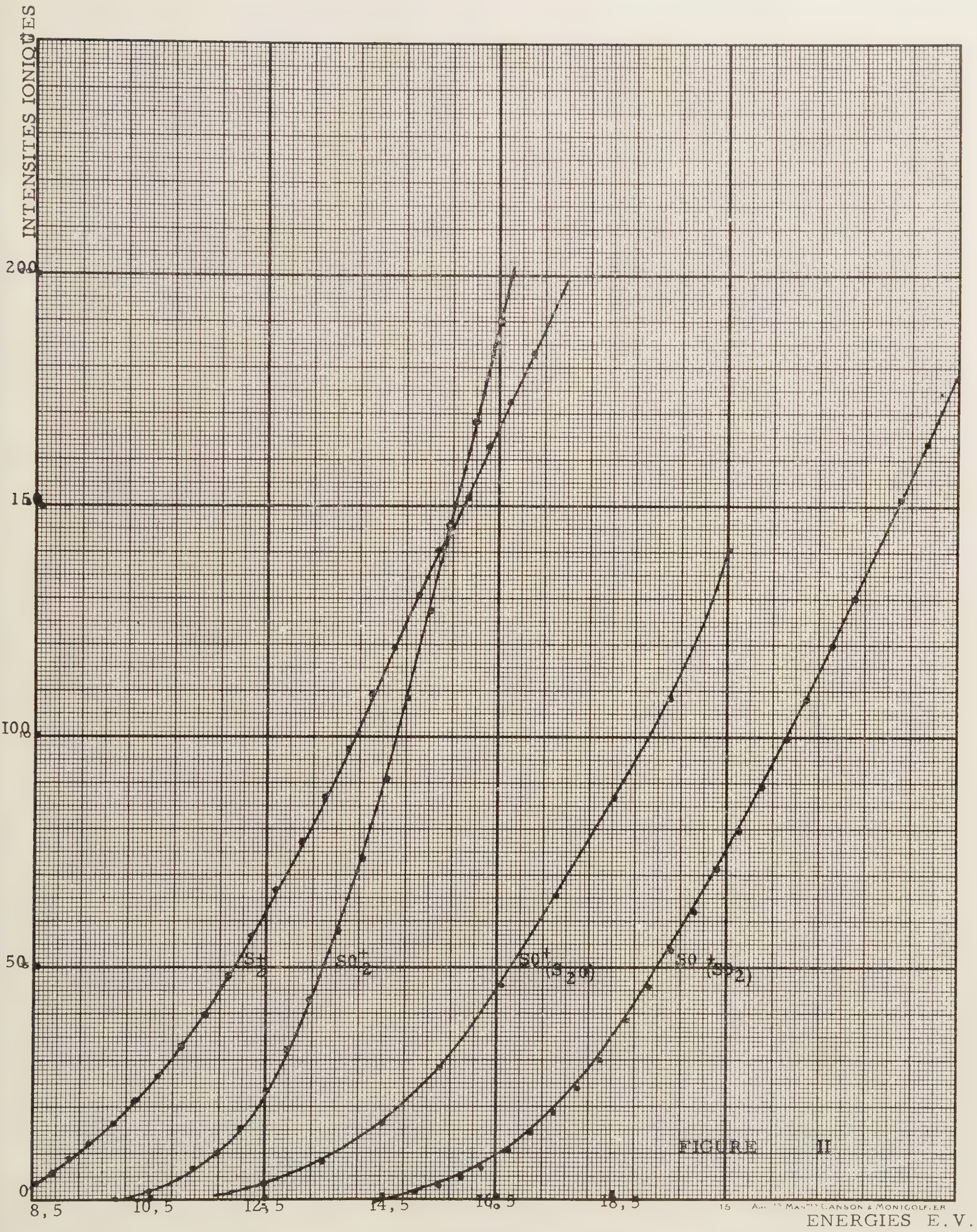

INTENSITES IONIQUES
200
150
100
50
0
8,5
10,5
12,5
14,5
16,5
18,5
S_2^+
SO_2^+
SO^+ (S_2O)
SO^+ (SO_2)
ENERGIES E.V.

FIGURE II

Les mesures du potentiel d'apparition des ions fragments SO^+ provenant de SO_2 nous donnent :

$$V_{app}\ SO^+ \text{ (de } SO_2) = 16{,}5 \pm 0{,}2 \text{ eV} .$$

3. — Potentiel d'ionisation de S_2.

Le soufre est introduit dans un ballon de 10 cm³ environ, relié à la source d'ions du spectromètre de masse par l'intermédiaire d'un capillaire de 12 cm de longueur et de 0,2 mm de diamètre. Le ballon qui contient le soufre est chauffé entre 130 °C et 150 °C, la température du tube d'introduction dans la source du spectromètre de masse est comprise entre 230 °C et 250 °C et celle de la source est supérieure à 200 °C.

L'analyse de la vapeur de soufre au spectromètre de masse donne les résultats suivants :

Spectre de masse de la vapeur de soufre

Masses	Ions	Intensités des pics
32	S^+ S_2^{++}	17
64	S_2^+	100
96	S_3^+	0,7
128	S_4^+	1,2
160	S_5^+	1,1
192	S_6^+	0,85
224	S_7^+	0,1
256	S_8^+	0,7

Énergie des électrons 70 eV

Le spectre obtenu fait apparaître une très forte prédominance d'ions S_2^+. Nous avons alors mesuré le potentiel d'ionisation de la molécule S_2, nous avons obtenu comme valeur moyenne :

$$\boxed{V_I\ (S_2) = 9{,}7 \pm 0{,}1 \text{ eV}} .$$

Nous avons fait une autre série de mesures du potentiel d'ionisation de la molécule S_2, en remplaçant l'électrode repousseuse d'ions par un filament de tungstène, alimenté par un courant continu, portant sa température à 1 800 °K environ. Les molécules, avant d'être ionisées, passent sur le filament chaud ; la température de la source est alors sensiblement augmentée et on peut l'évaluer supérieure à 400 °C. Les mesures du potentiel d'ionisation de la molécule S_2 conduisent à la même valeur que la précédente, soit :

$$\boxed{V_I\ (S_2) = 9{,}7 \pm 0{,}1 \text{ eV}} .$$

En plus du potentiel d'ionisation de S_2, nous avons mesuré les potentiels d'ionisation des molécules de soufre S_n, avec $n > 2$. Les mesures n'ont été faites que sur S_4, S_6 et S_8 et ne sont données ici, qu'en première approximation. En effet, dans nos conditions expérimentales, les courants ioniques correspondant à S_8^+, S_6^+ et S_4^+ sont très faibles, et les grandes quantités de vapeur de soufre introduites dans le spectromètre au cours de ces mesures entraînent une instabilité des potentiels dans la source et en particulier du potentiel d'accélération des électrons. Pour chacune des molécules S_8, S_6 et S_4 un seul processus d'ionisation est observé sur les courbes d'ionisation. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$V_I (S_8)$	$7{,}3 \pm 0{,}3$ eV
$V_I (S_6)$	$8{,}5 \pm 0{,}3$ eV
$V_I (S_4)$	$10{,}4 \pm 0{,}5$ eV

Notons que Bradt [14] a mesuré :

$$V_I (S_8) = 8{,}9 \pm 0{,}2 \text{ eV} .$$

D'autre part, Berkowitz [16] indique pour les potentiels d'apparition des molécules S_8, S_6 et S_4 les valeurs suivantes :

	Etude vapeur de soufre	Etude SHg
	—	—
$V_{app}\ S_8$	$9{,}0 \pm 0{,}3$ eV	$9{,}3 \pm 0{,}2$ eV
$V_{app}\ S_6$	$9{,}4 \pm 0{,}3$ eV	$9{,}5 \pm 0{,}2$ eV
$V_{app}\ S_4$	$13{,}5 \pm 0{,}3$ eV	$10{,}4 \pm 0{,}3$ eV .

Dans les deux cas les valeurs que Berkowitz obtient pour $V_{app}\ S_4$ sont différentes, car il mesure le potentiel d'ionisation des molécules S_4 dans son étude du sulfure de mercure, alors qu'il mesure vraisemblablement le potentiel d'apparition des ions S_4^+ issus des molécules S_8 dans son étude de la vapeur de soufre.

4. — Potentiels d'ionisation et d'apparition des molécules S_2O, SO_2, S_2.

Avec 80 mm de pression d'oxygène dans le ballon B et une température de 165 °C au niveau du soufre liquide, la stabilité des pics observés permet l'étude des potentiels d'apparition et d'ionisation des divers fragments et molécules. Nos mesures faites sur les pics de masses 40, 80, 64, 48 donnent les résultats suivants, le potentiel d'ionisation de l'argon étant pris comme référence :

Masses	Ions correspondants	Potentiel d'ionisation ou d'apparition
80	S_2O^+	$10{,}3 \pm 0{,}1$ eV
64	S_2^+	$9{,}7 \pm 0{,}2$ eV
	SO_2^+	$12{,}7 \pm 0{,}2$ eV
48	SO^+	$\leqslant 14{,}5 \pm 0{,}2$ eV

II. — Discussion des résultats

1. — Discussion des mesures du potentiel d'ionisation de S_2.

Bien que dans nos expériences le spectre de masse de la vapeur de soufre indique qu'elle est composée presque exclusivement de molécules S_2, celles-ci pourraient provenir de la fragmentation des molécules telles que S_8 par impact électronique. Or, nous avons fait deux séries de mesures du potentiel d'ionisation des molécules S_2 dans des conditions différentes, qui nous ont conduits à la même valeur $9{,}7 \pm 0{,}1$ eV. La valeur que nous avons obtenue a été confirmée par les résultats de Colin [15] et de Berkowitz [16] qui ont respectivement mesuré $9{,}6 \pm 0{,}5$ eV et $9{,}9 \pm 0{,}3$ eV dans les conditions suivantes :

— Colin a mesuré le potentiel d'ionisation des molécules S_2 formées à partir de sulfure de plomb chauffé vers 1 000 °K dans une cellule de Knudsen.

— Berkowitz a mesuré le potentiel d'ionisation des molécules S_2 formées à partir de sulfure de mercure chauffé à 580 °K dans une cellule de Knudsen.

D'autre part, nos conditions expérimentales sont telles que la vapeur de soufre qui entre dans la source d'ions du spectromètre de masse est surchauffée, la formation des molécules S_2 à partir des molécules plus lourdes est alors très favorisée. En effet, considérons la réaction :

$$4\,S_{2\,(g)} \rightleftarrows S_{8\,(g)} .$$

La constante d'équilibre de cette réaction à 465 °K est égale à 2.10^{21} selon Guthrie [17] et Berkowitz [16].

Si nous admettons dans la source d'ions du spectromètre de masse, que T = 465 °K et P = 10^{-5} mm de Hg, nous avons donc :

$$\frac{P_{S_8}}{(P_{S_2})^4} = 2.10^{21} .$$

La constante d'équilibre exprimée en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_X = K_p P^{\Delta\nu}$$

où

$$\Delta\nu = 1\,(S_8) - 4\,(S_2) = -3$$

donc

$$K_X = 2.10^{21} \times (1{,}3.10^{-8})^3$$

$$K_X = 4{,}4.10^{-3} = \frac{x_{S_8}}{(x_{S_2})^4} .$$

Nous obtenons $x_{S_8} \simeq 4.10^{-3}$ et $x_{S_2} \simeq 0{,}996$.

Ce calcul montre que les conditions de température et de pression dans la source d'ions favorisent la formation des molécules S_2 à partir des molécules S_8. Ce résultat est compatible avec le spectre de masse obtenu pour la vapeur de soufre puisque nous avons mesuré $\frac{S_8^+}{S_2^+} = 0{,}007$. En conclusion, la valeur mesurée 9,7 ± 0,1 eV correspond bien au potentiel d'ionisation de S_2.

2. — Discussion des mesures des potentiels d'apparition des ions S_2^+ et SO^+ issus du mélange SO_2, S_2O, S_2.

Les courbes d'efficacité d'ionisation du pic de masse 64 mettent en évidence deux processus, l'un se produisant à 9,7 ± 0,2 eV qui correspond au potentiel d'ionisation des molécules S_2 et l'autre 12,7 ± 0,2 eV qui correspond au potentiel d'ionisation des molécules SO_2, par contre il n'est pas possible de distinguer un troisième processus qui serait le potentiel d'apparition des ions S_2^+ formés à partir de S_2O. Il semble donc que la dissociation par impact électronique de S_2O en ions S_2^+ soit peu importante, ou que son potentiel d'apparition soit suffisamment voisin du potentiel d'ionisation de SO_2 pour être masqué par celui-ci.

Sur les courbes d'efficacité d'ionisation du pic de masse 48, bien que SO^+ provenant de SO_2 soit présent on ne peut mesurer de potentiel d'apparition à 16,5 eV exactement, mais à un voltage qui tend vers

16,5 eV lorsque la quantité de SO_2 augmente par rapport à celle de S_2O. La valeur inférieure que nous ayons trouvée, 14,5 ± 0,2 eV, est attribuée au potentiel d'apparition de SO^+ à partir de S_2O soit :

$$S_2O + e \rightarrow SO^+ + S + 2e .$$

Ce potentiel d'apparition pourrait être voisin de 14 e V, si on pouvait le déterminer à partir de S_2O pur.

III. — Détermination de la chaleur de formation de S_2O

A partir des potentiels d'ionisation et d'apparition observés et de l'attribution de ceux-ci à des processus déterminés, nous pouvons calculer une valeur pour la chaleur de formation de S_2O (g), ΔH_f (S_2O g), à partir des éléments : soufre rhomboédrique et O_2 gaz, selon la réaction :

$$2\,S_R + 1/2\,O_{2\,(g)} \rightarrow S_2O_{(g)} + \Delta H_f\,(S_2O\,g) .$$

Nous adopterons les notations suivantes : la chaleur dégagée des réactions exothermiques correspond à une diminution de l'enthalpie, soit $\Delta H = H_2 - H_1$, $\Delta H < O$. Pour une réaction endothermique, nous prendrons donc $\Delta H > O$.

Les données thermodynamiques utilisées pour le soufre, pour SO_2 et pour l'oxygène sont les suivantes :

$2\,S_{(R)} \rightarrow S_{2\,(g)}$	$\Delta H^\circ_{298} =$	30,84 Kcal mole $^{-1}$	[18]
$S_{(R)} \rightarrow S_{(g)}$	$\Delta H^\circ_{298} =$	65,9 Kcal mole $^{-1}$	[19]
$S_{(R)} + O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{2\,(g)}$	$\Delta H^\circ_{298} =$	— 70,96 Kcal mole $^{-1}$	[20]
$1/2\,O_{2\,(g)} \rightarrow O_{(g)}$	$\Delta H^\circ_{298} =$	59,55 Kcal mole^{-1}	[18]

Les données expérimentales sont :

(1) $$S_2O_{(g)} + e^- \rightarrow SO^+_{(g)} + S_{(g)} + 2\,e^- + \Delta H_1$$

(2) $$SO_{2\,(g)} + e^- \rightarrow SO^+_{(g)} + O_{(g)} + 2\,e^- + \Delta H_2 .$$

Pour une réaction du type précédent ; nous pouvons écrire :

$$AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2\,e^- + \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta H_f\,(A^+) + \Delta H_f\,(B) - \Delta H_f\,(AB)$$

$\Delta H_f(A^+)$ = chaleur de formation de A^+.

En mesurant des potentiels d'apparition de fragments, la quantité mesurée ΔH_m est supérieure ou égale à la quantité réelle ΔH. En effet, les énergies de translation ou d'excitation des fragments qui se forment ne sont pas connues. Dans ces conditions, on doit écrire, plus exactement :

$$\Delta H_m \geqslant \Delta H_f(A^+) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(AB) .$$

Appliquons ceci aux réactions (1) et (2), nous avons :

(3) $$\Delta H_1 \geqslant \Delta H_f\,(SO^+_{(g)}) + \Delta H_f\,(S_{(g)}) - \Delta H_f\,(S_2O_{(g)})$$

(4) $$\Delta H_2 \geqslant \Delta H_f\,(SO^+_{(g)}) + \Delta H_f\,(O_{(g)}) - \Delta H_f\,(SO_{2\,(g)})\ .$$

A partir de (3) nous pouvons écrire :

$$\Delta H_f\,(S_2O_{(g)}) \geqslant \Delta H_f\,(SO^+_{(g)}) + \Delta H_f\,(S_{(g)}) - \Delta H_1\ .$$

A partir de (4) nous connaissons $\Delta H_f\,(SO^+_{(g)})$, en effet :

$$\Delta H_f\,(SO^+_{(g)}) \leqslant \Delta H_2 - \Delta H_f\,(O_{(g)}) + \Delta H_f\,(SO_{2\,(g)})$$

donc :

$$\Delta H_f\,(S_2O_{(g)}) \simeq \Delta H_2 - \Delta H_1 - \Delta H_f\,(O_{(g)}) + \Delta H_f\,(SO_{2\,(g)}) + \Delta H_f\,(S_{(g)})$$

Nous avons mesuré

$$\Delta H_2 = 16{,}5\ \text{eV} = 380{,}52\ \text{Kcal}$$

$$\Delta H_1 = 14{,}5\ \text{eV} = 334{,}4\ \text{Kcal}$$

$$\Delta H_f(S_2O_{(g)}) \simeq 380{,}52 - 334{,}4 - 59{,}55 - 70{,}96 + 65{,}9$$

d'où :

$$\boxed{\Delta H_f\,(S_2O_{(g)}) \simeq -18{,}5\ \text{Kcal/mole}}\ .$$

Il faut rappeler que le potentiel d'apparition du fragment SO^+ issu de S_2O peut être inférieur à la valeur adoptée (14,5 eV). Nous avons estimé, plus haut, que ce potentiel d'apparition pourrait être voisin de 14 eV.

Nous pouvons donc écrire :

$$\boxed{-18{,}5\ \text{Kcal/mole} \leqslant \Delta H_f\,(S_2O\ g) \leqslant -7\ \text{Kcal/mole}}\ .$$

Connaissant la chaleur de formation de $S_2O_{(g)}$ nous pouvons calculer la valeur du potentiel d'apparition des ions S_2^+ issus de S_2O, en effet :

$$S_2O_{(g)} + e^- \rightarrow S_2^+{}_{(g)} + O + 2\,e^- + \Delta H$$

ΔH = potentiel d'apparition de S_2^+ à partir de S_2O

$$\Delta H = \Delta H_f\,(S_2^+\ g) + \Delta H_f\,(O\ g) - \Delta H_f\,(S_2O\ g)$$

$$\Delta H = \Delta H_f\,(S_2\ g) + V_I\,(S_2\ g) + \Delta H_f\,(O\ g) - \Delta H_f\,(S_2O\ g)$$

$$\Delta H = 30{,}84 + 223{,}68 + 59{,}55 + 18{,}5$$

$$\Delta H = 332{,}6\ \text{Kcal/mole}\ .$$

Avec $V_I\,(S_2\ g)$ = potentiel d'ionisation de S_2.

Etant donné l'incertitude sur la valeur de $\Delta H_f\,(S_2O\ g)$, nous avons :

$$321{,}1\ \text{Kcal/mole} \leqslant \Delta H \leqslant 332{,}6\ \text{Kcal/mole}$$

d'où :

$$\boxed{13{,}9 \text{ eV} \leqslant V_{app}\, S_2^{+} \text{ (de } S_2O) \leqslant 14{,}4 \text{ eV}} .$$

Or, comme nous l'avons dit plus haut, nous n'avons pas séparé un tel processus sur les courbes d'ionisation du pic de masse 64. Il semble donc que les ions S_2^+ issus de S_2O soient en trop faible quantité pour que leur potentiel d'apparition soit mesuré.

IV. — Calcul des énergies de liaison dans la molécule S_2O et des énergies de rupture en fragments SO + S et S_2 + O

Ecrivons

$$S_2O_{(g)} \rightarrow S_{(g)} + S_{(g)} + O_{(g)} + \Delta H$$

$$\Delta H = 2\,\Delta H_f\,(S_g) + \Delta H_f\,(O_g) - \Delta H_f\,(S_2O_g) .$$

Pour cette réaction, ΔH représente la somme des énergies de liaisons dans la molécule S_2O, $\sum E_1(S_2O)$ Le calcul nous conduit à :

$$\boxed{198{,}5 \text{ Kcal/mole} \leqslant \sum E_1\,(S_2O) \leqslant 206 \text{ Kcal/mole}} .$$

Pour établir la comparaison, le même calcul effectué sur SO_2 donne :

$$\sum E_1\,(SO_2) = 256 \text{ Kcal/mole} .$$

A partir des résultats précédents, nous pouvons calculer les énergies nécessaires pour rompre la molécule S_2O en fragments $S_2 + O$ et $SO + S$.

En effet, soit D(SS–O) l'énergie nécessaire pour rompre S_2O en S_2 et O, la réaction s'écrit :

$$S_2O_{(g)} \rightarrow S_{2\,(g)} + O_{(g)} + \Delta H$$

$$\Delta H = D\,(SS\text{–}O) = \Delta H_f\,(S_2\,g) + \Delta H_f\,(O\,g) - \Delta H_f\,(S_2O\,g) .$$

Nous obtenons :

$$\boxed{97{,}5 \text{ Kcal/mole} \leqslant D\,(SS\text{–}O) \leqslant 109 \text{ Kcal/mole}} .$$

De même, soit D(OS–S) l'énergie de rupture de S_2O en fragments SO et S, la réaction s'écrit :

$$S_2O_{(g)} \rightarrow SO_{(g)} + S_{(g)} + \Delta H$$

$$\Delta H = D\,(OS\text{–}S) = \Delta H_f\,(SO\,g) + \Delta H_f\,(S\,g) - \Delta H_f\,(S_2O\,g)$$

en prenant $\Delta H_f\,(SO_g) = 1{,}55$ Kcal/mole (voir troisième partie), nous obtenons :

$$\boxed{74{,}5 \text{ Kcal/mole} \leqslant D\,(OS\text{–}S) \leqslant 86 \text{ Kcal/mole}}$$

V. — Conclusions

L'étude des potentiels d'apparition des fragments SO^+ issus de SO_2 et de S_2O par spectrométrie de masse nous a permis d'estimer la chaleur de formation de la molécule S_2O. Nous avons obtenu :

$$-18{,}5 \text{ Kcal/mole} \leqslant \Delta H_f\,(S_2O_g) \leqslant -7 \text{ Kcal/mole}\,.$$

L'incertitude sur $\Delta H_f\,(S_2O_g)$ provient de la difficulté de mesurer avec précision le potentiel d'apparition des fragments SO^+ provenant des molécules S_2O dans le mélange SO_2, S_2O. La somme des énergies de liaison dans la molécule S_2O et les énergies nécessaires pour rompre cette molécule en fragments $S_2 + O$ et $SO + S$ sont également données en première approximation, le calcul de ces quantités faisant intervenir la chaleur de formation.

Cette étude nous a permis, en outre, de déterminer le potentiel d'ionisation de la molécule S_2. La valeur obtenue a été confirmée par les résultats de Colin et Drowart [15] et de Berkowitz et Marquart [16].

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DE L'HÉMIOXYDE DE SOUFRE

INTRODUCTION

Les résultats obtenus notamment par Schenk montrent que le rapport stoechiométrique du nombre d'atomes de soufre au nombre d'atomes d'oxygène S/O, dans les produits de la réaction de SO_2 sur le soufre dans une décharge électrique, est égal à 1. A partir de ce résultat, la formule SO ou S_2O_2 avait été attribuée au sous-oxyde de soufre.

V. Murthy [7] après avoir montré la présence de S_2O, avait alors supposé que dans la partie froide de la décharge électrique, se produisait la réaction suivante :

$$3\,S_2O_2 \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,S_2O$$

réaction que l'on peut aussi bien écrire :

$$3\,SO \rightarrow SO_2 + S_2O\,.$$

Nos résultats expérimentaux précédents, comme certaines expériences de Meschi et Myers [9], ne peuvent être interprétés par cette réaction puisque nous avons pu produire du S_2O en quantités nettement supérieures à celles du SO_2 apparaissant simultanément.

Pour expliquer leurs résultats, Meschi et Myers avaient fait trois hypothèses, sans pouvoir trancher entre elles.

1. — Si SO était le produit primaire de la réaction dans la partie chaude de la décharge, il se produirait ensuite la réaction suivante :

$$SO + S_x \rightarrow S_2O + S_{(x-1)}\,.$$

2. — Si l'oxygène atomique était le produit primaire de la réaction, SO et S_2O pourraient résulter de la capture des atomes d'oxygène par des molécules de soufre. La valeur 1 obtenue pour le rapport S/O dans les produits de la réaction serait due alors à une coïncidence de facteurs cinétiques.

3. — Ils envisagent également la possibilité que S_2O soit stable à haute température à côté de SO. Aucune donnée thermodynamique ne leur permet de justifier cette dernière hypothèse.

Dans la première partie de cette étude nous avons calculé une constante d'équilibre entre les espèces SO_2, S_2O et S_8 suivant l'équation :

$$SO_2 + 3/8\ S_8 \rightleftarrows 2\ S_2O\ .$$

La réaction ayant lieu dans une décharge haute fréquence, nous ne connaissons pas la température des gaz en réaction ; il nous est donc impossible par cette voie, de déduire les fonctions thermodynamiques de S_2O.

Dans la seconde partie, l'étude des potentiels d'apparition des ions fragments SO^+ issus de SO_2 et de S_2O, nous a permis d'estimer la chaleur de formation de la molécule S_2O. La valeur obtenue n'est donnée qu'en première approximation, car l'incertitude sur la mesure du potentiel d'apparition du fragment SO^+ provenant de S_2O peut atteindre 0,5 eV.

Notre but est donc de faire une étude thermodynamique de la synthèse de l'hémioxyde de soufre, c'est-à-dire de mesurer, en fonction de la température, la constante d'équilibre qui existe entre la vapeur de soufre, l'anhydride sulfureux et l'hémioxyde de soufre, et d'en déduire la chaleur de formation de S_2O. Nous avons été amenés à réaliser un appareil permettant d'atteindre l'équilibre de formation de S_2O, où les variables pression et température soient directement accessibles.

Dans ce réacteur constitué essentiellement de filaments chauds, la synthèse de S_2O est réalisée en faisant réagir l'anhydride sulfureux et la vapeur de soufre.

Dans la première partie, nous avions fait réagir l'oxygène sur le soufre, mais, l'oxygène étant totalement consommé, la réaction peut être décrite à partir de l'anhydride sulfureux et de la vapeur de soufre comme constituants indépendants.

I. — Appareil (voir figure III)

Primitivement, l'étude de la formation de l'hémioxyde de soufre à l'équilibre, avait été entreprise en faisant passer la vapeur de soufre et l'anhydride sulfureux dans un tube réfractaire, placé dans un four permettant d'atteindre 1 500 °C. Mais les réactions parasites entre le réfractaire, le soufre et l'anhydride sulfureux devenaient très vite prépondérantes, et nous avons ainsi été amenés à choisir le type de réacteur décrit ci-dessous.

Le réacteur est constitué d'un tube en verre Pyrex d'une longueur de 6 cm et de 3 cm de diamètre. A l'intérieur de ce tube sont disposés 6 filaments en iridium (longueur 45 mm, largeur 1 mm, épaisseur 0,005 mm). Ces filaments en iridium sont soudés par leurs extrémités sur deux anneaux en platine, eux-mêmes soudés sur deux électrodes en tungstène qui permettent l'arrivée du courant de chauffage (environ 5 V et 30 A).

Le réacteur est placé dans la partie supérieure d'une colonne à distillation qui joue le rôle d'un condenseur pour la vapeur de soufre. Le soufre est dans un ballon de 50 cc à la base de la colonne.

L'arrivée de SO_2 se fait au bas du condenseur par l'intermédiaire du capillaire C_1 (longueur 5 mm, diamètre 0,1 mm).

Un ballon de 500 cc, placé en amont de C_1 contient le SO_2.

Un manomètre à mercure se trouve entre C_1 et le ballon A contenant le soufre.

Après réaction, les gaz sont évacués par le capillaire C_2 (longueur 5 mm, diamètre 0,2 mm) vers un piège, refroidi à l'azote liquide, relié à une pompe à vapeur de mercure.

Une fraction des gaz ayant réagi est prélevée et envoyée dans la source d'ions du spectromètre de masse par l'intermédiaire du capillaire C_2, *dont l'extrémité est placée au centre de l'anneau supérieur en platine.*

Deux thermomètres de précision permettent de connaître les températures en bas et en haut du condenseur. Le ballon A, le condenseur et le réacteur peuvent être chauffés extérieurement par des résistances électriques.

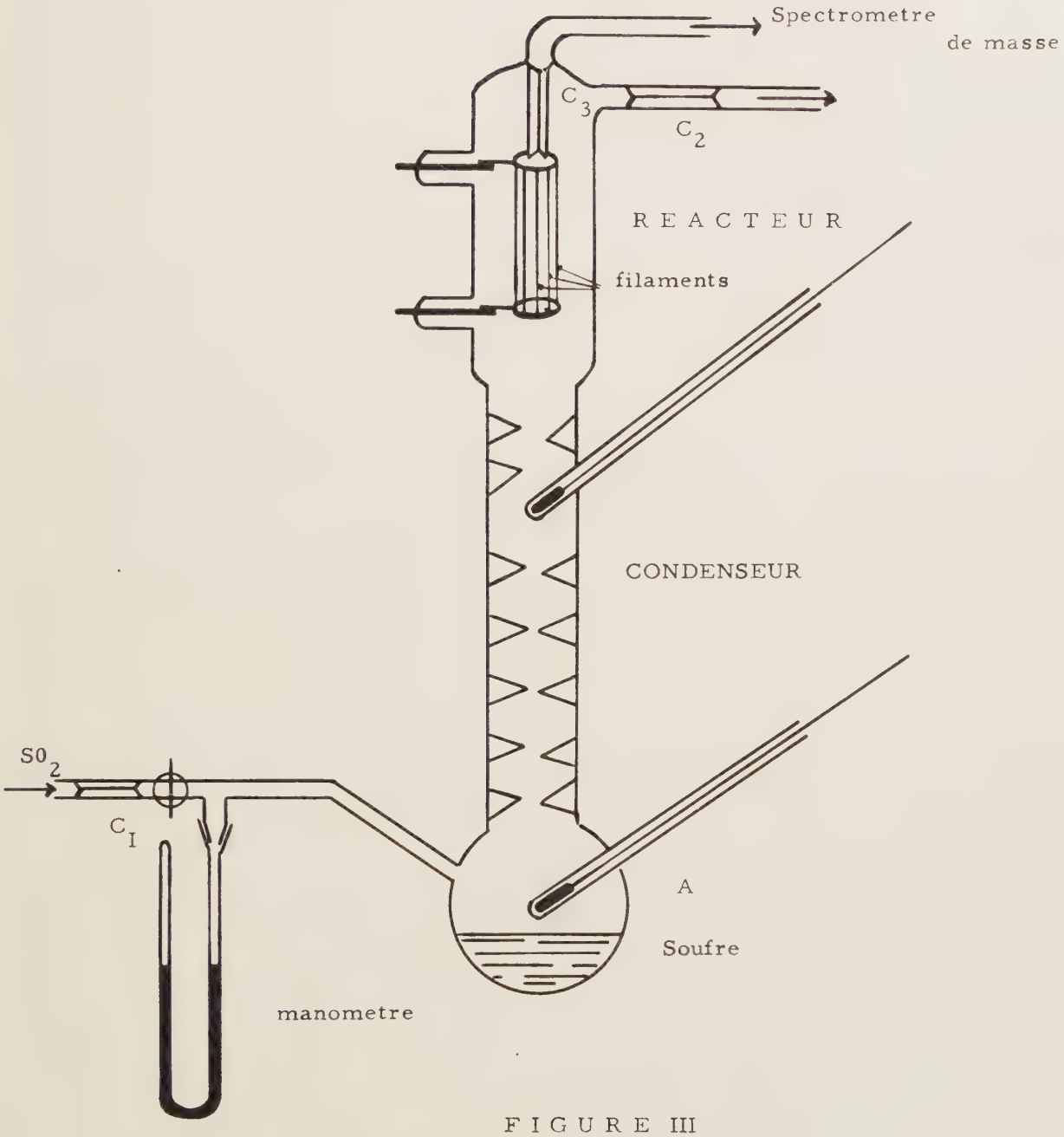

Spectrometre
de masse
C_3
C_2
REACTEUR
filaments
CONDENSEUR
SO_2
C_I
A
Soufre
manometre

FIGURE III

L'étude de la réaction peut se faire en régime dynamique ou en régime statique ; deux robinets, l'un juste avant C_1, l'autre juste après C_2, permettant d'isoler les gaz dans l'ensemble condenseur et réacteur.

Le soufre utilisé était du soufre cristallisé dans le sulfure de carbone et redistillé sous vide. L'anhydride sulfureux prélevé d'une bouteille de SO_2 liquide était purifié par distillation sous vide.

II. — Principe des mesures

1. — Mesure de la pression d'anhydride sulfureux.

Le capillaire d'introduction des gaz dans le spectromètre de masse a un diamètre d'environ 0,01 mm et son débit obéit à la loi du régime moléculaire.

Les courants ioniques mesurés au spectromètre de masse sont donc proportionnels aux pressions partielles des gaz dans le réacteur.

Pour mesurer les pressions de SO_2, nous avons étalonné la sensibilité du spectromètre de masse avant chaque expérience. En l'absence de soufre, le ballon A et le condenseur étant froids, nous avons introduit de l'anhydride sulfureux dans le réacteur à des pressions comprises entre 5 et 50 mm de mercure, et noté, en fonction des pressions lues au manomètre, les intensités du pic de masse 48 correspondant à l'ion fragment SO^+ de SO_2.

Nous n'avons pas étalonné directement la sensibilité du spectromètre de masse avec le pic de masse 64 correspondant à SO_2^+, car, en cours d'expérience, le courant ionique correspondant à S_2^+ se superpose à celui dû à SO_2^+. Le rapport $\frac{I_{(SO^+)}}{I_{(SO_2^+)}}$ mesuré en l'absence totale de soufre, a été trouvé égal à 0,375, valeur différente de celle mesurée dans la première partie, les réglages des potentiels dans la source ayant été modifiés.

Il est donc facile, en cours d'expérience, de déduire de la seule mesure de $I_{(SO^+)}$ la pression de SO_2 dans le réacteur.

2. — Mesure de la pression de soufre.

Nous avons fait varier, au cours des expériences, la pression de soufre de 0,6 mm à environ 16 mm de mercure. La température du condenseur fixant la tension de vapeur du soufre dans le réacteur, c'est sa mesure qui sert de mesure de la pression partielle de soufre.

3. — Mesure de la pression d'hémioxyde de soufre.

Dans les conditions choisies, les quantités d'hémioxyde de soufre produites au cours des expériences restaient faibles, le pourcentage de S_2O par rapport à SO_2 étant d'environ 1 %. Nous pouvons donc admettre que la présence de S_2O dans le réacteur ne modifie pas la pression totale. D'autre part, la quantité d'ions SO^+ provenant des molécules S_2O est complètement négligeable devant l'intensité du pic SO^+ provenant de SO_2 ; en effet, nous avons mesuré dans la première partie, le rapport $\frac{I_{SO^+}\ (\text{de } S_2O)}{I_{S_2O^+}}$ qui a été trouvé sensiblement égal à 0,2. Comme il y a environ 1 % de S_2O par rapport à SO_2, la contribution des ions SO^+ provenant de S_2O au pic SO^+ total est donc de l'ordre de 0,2 %.

Pour mesurer les pressions de S_2O dans le réacteur, nous avons admis la même sensibilité à l'ionisation pour les molécules S_2O et SO_2 et simplement comparé $I_{S_2O^+}$ à $I_{SO_2^+}$, d'où

$$P_{S_2O} = \frac{I_{S_2O}}{I_{SO_2}} \times P_{SO_2}.$$

4. — Mesure de la pression totale.

Les pressions totales utilisées s'étendent de 20 mm à 50 mm de mercure environ. Pour une pression de 40 mm de Hg dans le réacteur, le débit du capillaire C_2 est d'environ 2 000 cc NTP/jour ; comme le débit du capillaire d'introduction dans la source d'ions du spectromètre de masse est de l'ordre de 1 cc NTP/jour, la quantité de gaz prélevée pour l'analyse au spectromètre de masse est donc négligeable.

La valeur de la vitesse linéaire moyenne des gaz dans le réacteur est le quotient du débit, en volume, sous la pression régnant dans le réacteur, par la section de celui-ci, soit ici 0,06 mm/sec. Suivant les pressions utilisées, les gaz séjournent donc en moyenne une à deux minutes dans la zone des filaments chauds.

Le débit des gaz étant très lent et les diamètres du condenseur et du réacteur étant respectivement de 2 et 3 cm, nous pouvons négliger la perte de charge entre les capillaires C_1 et C_2 ; la pression dans l'enceinte est donc uniforme pour un débit donné de SO_2 et une température du condenseur fixe.

Le manomètre à mercure placé en amont du ballon A nous permet de mesurer la pression totale. En fait, les lectures sur le manomètre nous servirons à vérifier nos mesures des pressions partielles de SO_2 et de soufre, d'après :

$$P \text{ (manomètre)} = P_{S_8} \text{ (tension de vapeur)} + P_{SO_2} \text{ (étalonnage)}.$$

5. — Mesure de la température des filaments.

Nous avons mesuré la température des filaments par pyrométrie optique, en lumière rouge monochromatique. Le pouvoir émissif de l'iridium est égal à 0,3, valeur donnée par Burgess et Waltenberg [22].

Au cours des expériences, les températures ont été notées plusieurs fois, à intervalles réguliers pour tenir compte de leur évolution en fonction des pressions régnant dans le réacteur. Pour une pression constante des gaz dans le réacteur et à des températures comprises entre 1 100 °K et 1 500 °K, les erreurs de lectures au pyromètre sont de $\pm$ 2°.

III. — Hypothèses de départ

L'utilisation du réacteur décrit ci-dessus nous conduit à examiner les hypothèses sur lesquelles repose notre étude.

1. — Pour que l'étude envisagée soit possible, il faut que la température de la réaction soit celle des filaments d'iridium et qu'il n'y ait pas évolution de l'équilibre thermodynamique entre les filaments et les parois du réacteur. Cette condition n'est réalisée que si la réaction de formation de S_2O est catalysée par l'iridium ; les produits de la réaction issus des filaments sont alors trempés et la composition du mélange est celle qui existe à la température des filaments. D'autre part, nous pouvons admettre que l'homogénéité du mélange gazeux dans le réacteur se réalise par les courants de convection. Nous formulerons donc notre première hypothèse en admettant que le mélange gazeux dans le réacteur est homogène et à l'équilibre, et que sa composition est celle qui existe à la température des filaments.

2. — La seconde hypothèse concerne la composition de la vapeur de soufre au niveau des filaments.

Comme nous l'avons dit, nous avons fait varier la pression de soufre entre 0,6 mm et 16 mm de mercure, c'est-à-dire que la température du condenseur a varié entre 160 °C et 260 °C environ. Dans ces conditions, la vapeur de soufre dans le condenseur est constituée par des molécules S_8. En effet, à 500 °K, pour la réaction : $4\,S_2 \rightleftarrows S_8$, la constante d'équilibre $K = \dfrac{P_{S_8}}{(P_{S_2})^4} = 1{,}73.10^{18}$ [16, 17].

Pour fixer les idées en prenant $P_{S_8} = 10^{-2}$ atmosphère à l'équilibre, nous obtenons $P_{S_2} = 8{,}7.10^{-6}$ atmosphère à l'équilibre.

Par contre, à la température des filaments entre 1 150 °K et 1 500 °K, la vapeur de soufre est constituée exclusivement par des molécules S_2.

Ainsi, à 1 123 °K, nous avons :

$$\frac{P_{S_2}}{(P_{S_8})^{1/4}} = 19{,}5 \qquad [16, 17]$$

soit, en prenant $P_{S_2} = 10^{-2}$ atmosphère à l'équilibre, nous obtenons :

$$P_{S_8} = 6{,}3 \cdot 10^{-14} \text{ atmosphère à l'équilibre.}$$

La composition de la vapeur de soufre évolue entre ces deux compositions extrêmes à partir du haut du condenseur jusqu'aux filaments, zone où existe un fort gradient de température.

Nous admettrons donc que ce sont les molécules S_2 existant près des filaments, qui réagissent avec les molécules de SO_2.

D'autre part, la pression de soufre est uniforme entre le haut du condenseur et le capillaire C_2.

Nous pouvons donc dire que, dans nos conditions expérimentales, la pression de soufre dans le réacteur sous la forme de molécule S_2, est égale à la pression de soufre dans le condenseur sous la forme de molécules S_8, l'équilibre de pression s'établissant par diffusion entre la zone des filaments et le haut du condenseur.

3. — La troisième hypothèse déjà faite dans la première partie, est que nous posons :

$$\frac{I_{S_2O^+}}{I_{SO_2^+}} = \frac{P_{S_2O}}{P_{SO_2}}.$$

4. — Nous négligeons la décomposition de S_2O entre le capillaire d'introduction et la source d'ions du spectromètre de masse.

Avant d'étudier la formation de S_2O à l'équilibre, nous avons voulu vérifier que notre appareil à filaments chauds nous permettait d'atteindre l'équilibre thermodynamique et que la température des filaments était celle où se produisait la réaction. Dans ce but, nous avons étudié l'équilibre de dissociation de l'éthane en éthylène et hydrogène connu par ailleurs.

IV. — Vérification de la première hypothèse

Avec l'appareil à filaments d'iridium, nous avons étudié à l'équilibre, la dissociation de l'éthane en éthylène et hydrogène, suivant la réaction :

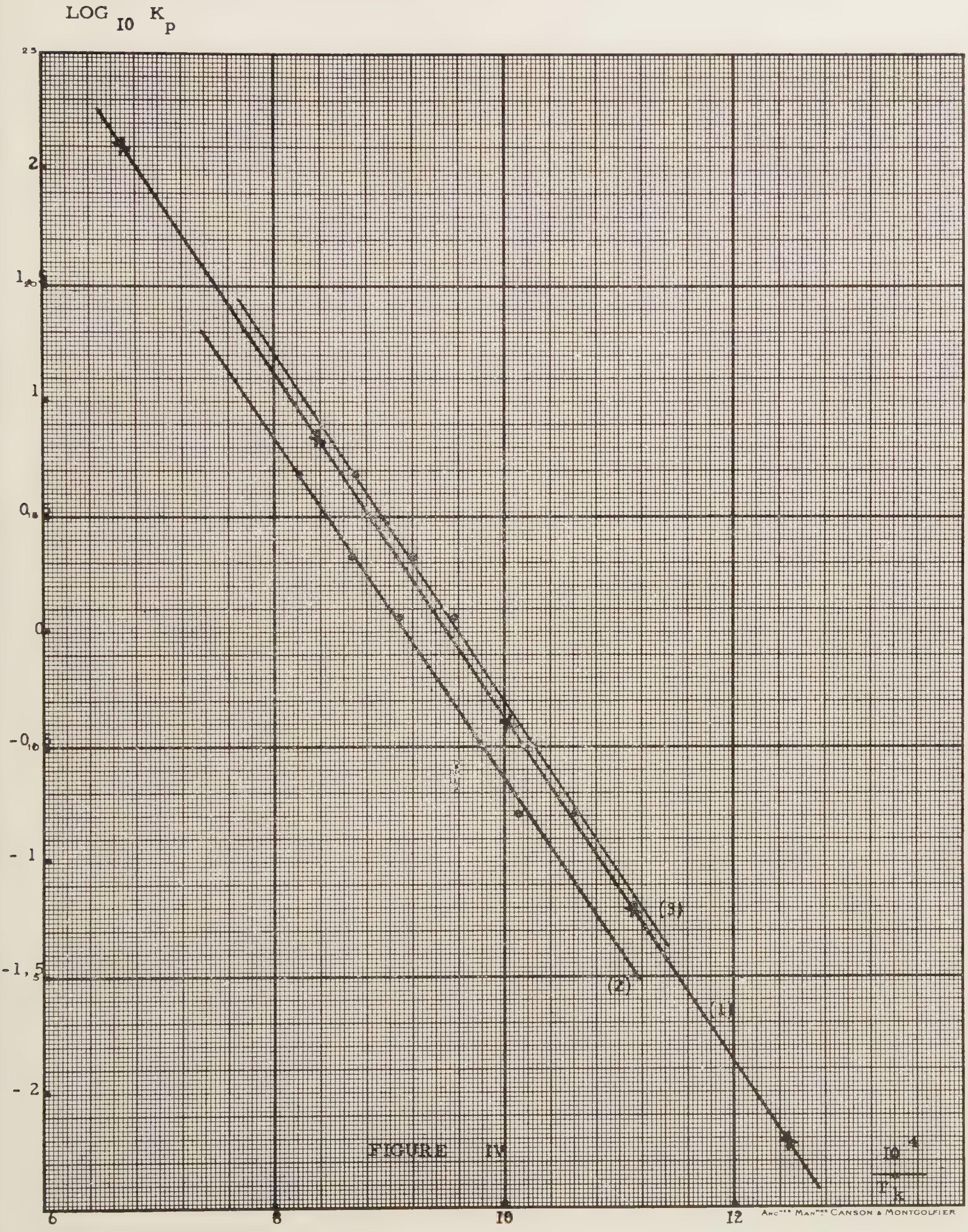
$$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2 .$$

En portant les valeurs de $\log_{10} K_p$, connues d'après [23], en fonction de $\frac{1}{T\,°K}$ nous obtenons la droite (1) tracée sur la figure IV.

Après avoir introduit de l'éthane dans notre appareil, les filaments étant froids, nous avons enregistré son spectre de masse.

Nous avons $I_{(C_2H_6^+)} = AP_{(C_2H_6)}$, $P_{(C_2H_6)}$ étant la pression d'éthane dans le réacteur. La constante A est déterminée en étalonnant la sensibilité du spectromètre de masse pour l'éthane, c'est-à-dire en mesurant $I_{(C_2H_6^+)}$ en fonction de la pression dans le réacteur. Pour étudier l'équilibre, nous avons opéré en régime statique. La dissociation d'une molécule d'éthane donnant une molécule d'éthylène et une molécule d'hydrogène, nous avons la relation suivante :

$$P_{(H_2)} = P_{(C_2H_4)} = \frac{P_{totale} - P_{(C_2H_6)}}{2}.$$



LOG $_{10}$ K_p
2
1,5
1
0,5
0
-0,5
- 1
-1,5
- 2
6
8
10
12
(1)
(2)
(3)
$\frac{10^4}{T_K}$
Arc^es Man^res Canson & Montgolfier

FIGURE IV

Connaissant la pression d'éthane à l'équilibre et la pression totale, nous pouvons donc déduire les pressions partielles d'hydrogène et d'éthylène et calculer la constante d'équilibre.

La mesure de la température des filaments a été faite par pyrométrie optique. Pour connaître la température exacte à partir de la température mesurée, il faut faire une correction de pouvoir émissif. Mais, dès la première expérience avec l'éthane, les filaments sont devenus noirs et mats, par dépôt de carbone, alors que l'aspect normal de l'iridium est très brillant. Le pouvoir émissif de l'iridium étant égal à 0,3, pour $\lambda = 0{,}65\ \mu$, et celui du carbone à 0,9, nous pouvons admettre que le pouvoir émissif des filaments est compris entre ces deux valeurs dans nos conditions expérimentales. A partir des températures mesurées, nous avons donc fait les deux corrections, en prenant successivement un pouvoir émissif égal à 0,3 puis 0,9. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

T °K							
Pouv. émissif 0,3	Pouv. émissif 0,9	P_{totale} mm Hg	$C_2H_6^+$	$P_{C_2H_6}$ mm Hg	$P_{H_2} = P_{C_2H_4}$ mm Hg	K_p P en atm.	$\log_{10} K_p$
993	943	47	2 425	3,70	21,65	0,163	— 0,788
1 108	1 048	55	582	0,87	27,07	1,11	0,045
1 153	1 088	57,5	332	0,50	28,5	2,10	0,322
1 218	1 150	59	160	0,24	29,38	4,73	0,674

Sur la figure IV nous avons porté $\log_{10} K_p$ en fonction de $\frac{1}{T\ °K}$.

Les droites (2) et (3) sont tracées avec nos résultats expérimentaux, en prenant respectivement pour la température des filaments, les valeurs obtenues avec un pouvoir émissif égal à 0,3 et à 0,9.

Nous constatons que la variation de $\log_{10} K_p$ en fonction de la température est identique à celle des valeurs bibliographiques, la chaleur de réaction étant de 30,8 kcal/mole d'après nos résultats et de 30,9 kcal/mole d'après [23].

D'autre part, les droites (2) et (3) encadrent la droite (1), ce qui nous permet de vérifier que le pouvoir émissif des filaments est compris entre 0,3 et 0,9 dans nos expériences. En prenant un pouvoir émissif égal à 0,75, nous obtenons la droite (1).

En conclusion, ces résultats montrent que le réacteur à filaments d'iridium nous permet d'atteindre l'équilibre thermodynamique, la température des filaments étant celle à laquelle se produit la réaction.

V. — Etude de la réaction $SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O$. Résultats expérimentaux

I. — Etude de la réaction en fonction des pressions de soufre.

Comme nous l'avons dit plus haut, nous avons fait l'hypothèse que la vapeur de soufre réagissait avec l'anhydride sulfureux sous la forme S_2. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié à l'équilibre, la réaction :

$$SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ .$$

A une température sensiblement constante des filaments, nous avons fait varier la tension de vapeur de soufre dans le réacteur. La tension minimum de vapeur de soufre est égale à 0,64 mm de Hg, ce qui correspond à une température de 172 °C dans le condenseur. Nous n'avons pu dépasser 16,4 mm de Hg, tension de vapeur obtenue pour une température du condenseur égale à 261 °C, pour éviter toute condensation du soufre sur les parois du réacteur, chauffées entre 280 °C et 300 °C, et garder ainsi une marge de sécurité suffisante.

Les pressions de SO_2 utilisées ont varié de 24,9 mm de mercure à 44,7 mm de mercure.

En mesurant à l'équilibre les pressions de SO_2, S_2O et S_2, nous avons calculé la constante d'équilibre exprimée en fonction des pressions partielles :

$$K_p = \frac{(P_{S_2O})^2}{(P_{SO_2})\,(P_{S_2})^{3/2}}.$$

Pour faire les mesures, nous avons tout d'abord étalonné la sensibilité du spectromètre pour SO_2. Par chauffage du ballon A et du condenseur, nous maintenons à la partie supérieure de ce dernier, une température inférieure de 10° environ à celle du ballon A. Lorsque les températures se sont stabilisées, nous vérifions que la pression totale lue au manomètre à mercure est égale à la somme des pressions de SO_2 et de soufre, déterminées respectivement à partir des mesures du pic SO^+ et de la température du condenseur. Nous enregistrons alors les pics de masses 80 et 48 dus à S_2O^+ et à SO^+.

La pression de SO_2 dans le réacteur est maintenue constante en réajustant sa pression en amont de C_1. En augmentant simultanément la température du ballon A et celle du condenseur, la pression de soufre dans le réacteur augmente régulièrement. En régime stationnaire, c'est-à-dire en fermant les robinets placés à l'entrée et à la sortie de l'appareil, le soufre contenu dans le ballon A distille très vite dans le tube reliant celui-ci au manomètre à mercure ; ce tube est rapidement obstrué et la mesure de la pression totale devient impossible ; aussi, avons-nous préféré opérer en régime dynamique.

Nous avons vérifié qu'en régime statique et en régime dynamique, les quantités relatives de S_2O et de SO_2 restent identiques à pression de soufre constante. Ce résultat montre que le débit gazeux en régime dynamique est suffisamment lent pour permettre d'atteindre l'équilibre de la réaction.

Cette méthode a cependant un inconvénient, elle entraîne en effet une irrégularité dans la distillation du soufre, à chaque réajustage de la pression de SO_2 dans le réacteur.

Dans cette série de mesures, la température des filaments a été maintenue aux environs de 1 330 °K. L'aspect des filaments demeurant inchangé en présence de SO_2 et de soufre, nous avons pris pour le pouvoir émissif de l'iridium la valeur 0,3.

Cinquante mesures ont été faites à différentes pressions de soufre, un extrait en est donné dans le tableau I. Nous y avons porté les intensités des pics S_2O^+ et SO^+, la pression de SO_2 dans le réacteur, la température des filaments et les valeurs obenues pour K_p.

Tableau I

$I_{S_2O^+}$	I_{SO^+}	θ °C Condenseur	Pmanomètre mm Hg	P_{S_2} mm Hg	P_{SO_2} mm Hg	T° K Filaments	$K_{p(atm)}^{-1/2} \times 10^4$
14	9 450	172	31	0,64	29,2	1 331	3,59
14,5	8 760	174,5	29	0,70	27,1	1 326	3,70
15	9 050	176	29,5	0,73	28	1 326	3,56
16,5	9 650	179	31	0,84	29,8	1 331	3,39
29,5	11 720	196,5	37,5	1,85	35,7	1 337	3,48
29	11 230	197	37	1,90	34,2	1 337	3,39
28,5	9 850	199	33	2	30	1 337	3,45
31	10 540	200	34	2,1	32	1 335	3,53
32,5	10 140	204	33,8	2,5	30,8	1 335	3,53
85	10 450	237	40	8	31,8	1 336	3,73
92	9 850	240,5	39	9	30	1 336	3,75
92	8 170	244	37,5	10	24,9	1 336	3,86
108	10 430	247,5	41,5	11,1	30,6	1 348	3,73
105	10 340	249	40	11,6	28,5	1 348	3,53
121	9 750	255,5	45,5	14	31,7	1 323	3,64
124	9 260	259	45,5	15,5	30,1	1 320	3,42
131,5	9 850	259,5	46,5	15,7	32	1 313	3,56
127	9 560	259,5	46,5	15,7	31	1 313	3,42
131	10 200	260	48	16	33,1	1 311	3,78
124	9 360	260,8	46	16,3	30,4	1 308	3,73
147	11 910	261	55	16,4	38,7	1 308	3,42

2. — Étude de l'équilibre en fonction de la température des filaments.

Après avoir étudié la formation de S_2O à l'équilibre, vers 1 330 °K, en faisant varier les pressions de soufre dans un large domaine, nous avons déterminé la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température des filaments.

Les résultats sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II. $K_p = f(T)$.

$I_{S_2O^+}$	I_{SO^+}	θ °C Condenseur	Pmanomètre mm Hg	P_{S_2} mm Hg	P_{SO_2} mm Hg	$T°_K$ Filaments	K_p (atm.) $^{-1/2}$
69	9 170	241	41,5	9,1	33	1 152	$2,65.10^{-4}$
65	8 870	240	39,5	8,8	32	1 137	$2,57.10^{-4}$
64	8 475	239,5	38,5	8,7	30,6	1 138	$2,65.10^{-4}$
72	10 040	239	42,5	8,6	36,2	1 151	$2,87.10^{-4}$
56	6 900	231,5	29	6,8	22,1	1 257	$3,17.10^{-4}$
59	7 300	225	28,8	5,5	23,3	1 257	$3,39.10^{-4}$
59	7 300	225	28,8	5,5	23,3	1 261	$3,39.10^{-4}$
109	8 380	250	42,5	12	29,8	1 490	$4,66.10^{-4}$
132	10 140	254	48,5	13,5	36	1 492	$4,81.10^{-4}$
120	9 250	253,2	45,5	13,1	32,9	1 492	$4,56.10^{-4}$
133	10 140	254	48	13,5	36	1 492	$4,89.10^{-4}$
131	9 760	254	48	13,5	34,6	1 492	$4,89.10^{-4}$
102	11 330	240,5	49	9	40,3	1 505	$4,72.10^{-4}$
114	10 440	247,5	48,2	11,1	37,1	1 508	$4,64.10^{-4}$
114	8 220	253	42,5	13	29,2	1 496	$4,66.10^{-4}$
106	7 490	253	40,5	13	26,6	1 496	$4,39.10^{-4}$
110	7 290	255	41,5	14	25,9	1 496	$4,39.10^{-4}$
114	7 880	257,5	43	15	28	1 496	$4,58.10^{-4}$
131	9 060	258	48,5	15,2	34,2	1 496	$4,42.10^{-4}$

Pour ces expériences, nous avons opéré autant que possible, avec une pression suffisante de soufre, pour mesurer des quantités appréciables de S_2O. Comme précédemment, la température des filaments a été déterminée en prenant le pouvoir émissif de l'iridium égal à 0,3.

VI. — Discussion des résultats expérimentaux

Dans la première série de mesures (tableau I), à température sensiblement constante des filaments, la pression de soufre a varié entre 0,64 mm de mercure et 16,4 mm de mercure, la pression de SO_2 entre 24,9 et 38,7 mm de mercure et la pression totale dans le réacteur entre 29 et 55,5 mm de mercure. On constate que dans ces conditions les valeurs de K_p restent indépendantes des pressions aux erreurs d'expérience près. En effet, pour une température des filaments égale à 1 328 $\pm$ 20 °K, nous avons $K_p = 3,6.10^{-4} \pm 0,2.10^{-4}$. Or, la pression de soufre variant d'un facteur supérieur à 25, et cette pression intervenant à la puissance 3/2 dans le calcul de K_p, le dénominateur a donc varié d'un facteur supérieur à 125. L'indépendance de K_p par rapport à la pression de soufre confirme bien que ce sont les molécules S_2 qui réagissent avec SO_2, et que la pression de soufre dans le réacteur est égale à celle qui existe dans la partie supérieure du condenseur. D'autre part, si on suppose que ce sont les molécules S_8 qui réagissent avec SO_2, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K'_p = \frac{(P_{S_2O})^2}{(P_{SO_2})\,(P_{S_x})^{3/8}}$$

et le rapport

$$\frac{K'_p}{K_p} = (P_{soufre})^{9/8}.$$

Ainsi, dans le domaine des pressions de soufre utilisées, alors que K_p est constant, K'_p varie d'un facteur égal à $(25)^{9/8}$. En conclusion, ces résultats vérifient l'hypothèse que nous avions formulée sur la composition de la vapeur de soufre au moment de la réaction.

Il faut noter, en outre :

1° qu'il n'a pas été possible d'obtenir de l'hémioxyde de soufre avec le réacteur déjà utilisé pour la pyrolyse de l'éthane, même avec des pressions élevées de soufre et de SO_2. Nous avons attribué ce phénomène à l'empoisonnement des filaments dû au dépôt de carbone. Cette constatation appuie notre hypothèse concernant la catalyse de la réaction de formation de S_2O par l'iridium.

2° que notre réacteur n'étant pas thermostaté, il y a certainement des courants de convection dans ce réacteur, d'autant plus grands que la pression y est plus élevée ; le gradient de température dépend donc de la pression totale. Or, si on mesurait l'équilibre à une température intermédiaire, on devrait donc constater une variation de K_p avec la pression totale. Or, entre 29 mm de mercure et 55,5 mm de mercure, nous ne notons pas de différences appréciables entre les valeurs de K_p ; ce résultat appuie donc également l'hypothèse que la réaction a lieu à la température des filaments.

En considérant les résultats du tableau I, on constate qu'il n'y a pas de corrélation entre les fluctuations de K_p et les fluctuations de la température des filaments. Les fluctuations de K_p proviennent principalement des irrégularités de distillation du soufre, qui se produisent à chaque réajustage de la pression de SO_2 dans le réacteur.

VII. — Détermination de ΔH°_T à partir du deuxième principe

Dans le tableau II nous constatons que la variation de la constante d'équilibre avec la température est peu rapide, puisque entre 1 150 °K et 1 500 °K environ, celle-ci varie entre $2{,}60.10^{-4}$ et $4{,}60.10^{-4}$.

L'équation de Van't Hoff nous donne :

$$\frac{d}{dT}(\text{Log } K_p) = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

L'erreur commise en supposant ΔH constante dans le domaine de températures où nous avons mesuré K_p est négligeable (voir plus loin).

L'équation de Van't Hoff s'intègre alors facilement, et nous avons :

$$\text{Log } K_p = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{Cte}$$

ou

$$\log_{10} K_p = \frac{-\Delta H}{4{,}58\,T} + \text{Cte}$$

ΔH exprimée en calories/mole.

Sur la figure V nous avons reporté $\log_{10} K_p$ en fonction de $\frac{1}{T_K^\circ}$, pour les valeurs de K_p données dans les tableaux I et II. Les points expérimentaux s'alignent bien selon une droite dont la pente conduit à la valeur :

$$\boxed{\Delta H = 5\,310 \pm 370 \text{ calories/mole}} .$$

La droite tracée sur la figure V a été obtenue par la méthode des moindres carrés.

Pour déterminer la précision sur ΔH, nous avons admis comme négligeables les erreurs commises sur la température, qui sont mesurées à $\pm 2°$, soit $\frac{\Delta T}{T} < \frac{2}{1\,000}$, alors que les erreurs de mesure sur K_p sont de plusieurs %. Soit a, la pente de la droite, nous avons :

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = \frac{\Delta a}{a} = \frac{2\,\Delta y}{x_2 - x_1} \cdot \frac{x_2 - x_1}{y_2 - y_1} = \frac{2\,\Delta y}{y_2 - y_1} .$$

Δy est l'erreur standard sur $\log_{10} K_p$, la méthode des moindres carrés donne $\Delta y = 0{,}009$, d'où

$$\frac{\Delta(\Delta H)}{\Delta H} = 7\ \% .$$

La chaleur de réaction étant positive, la réaction est endothermique. Nous discuterons plus loin de ce résultat, après avoir calculé l'enthalpie standard de la réaction au zéro absolu, $\Delta H_\circ^\circ$, à partir du troisième principe.

VIII. — Détermination de la somme d'états de S_2O et calcul de données thermodynamiques relatives à cette molécule

I. — Expression de la constante d'équilibre d'une réaction entre gaz parfaits en fonction des sommes d'états.

Soit la réaction réversible entre gaz parfaits :

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \ldots \rightleftarrows \nu'_1 A'_1 + \nu'_2 A'_2 + \ldots \qquad (1)$$

En thermodynamique phénoménologique on sait que :

$$\text{Log } K_p = -\frac{\Delta G_T^\circ}{RT} = \frac{\Delta S_T^\circ}{R} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT} . \qquad (2)$$

Le signe Δ se réfère à la transformation de ν_i moles de A_i en ν'_i moles de A'_i.

ΔH_T° est l'enthalpie standard de la réaction à la température T de réaction.

ΔG_T° est la variation d'enthalpie libre standard à la température T.

La loi de Kirchhoff donne la variation de ΔH avec la température :

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_\circ^\circ + \int_\circ^T \Delta C_p^\circ \, dT , \qquad (3)$$

$\Delta H_\circ^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction, au zéro absolu, entre les composés supposés gazeux et

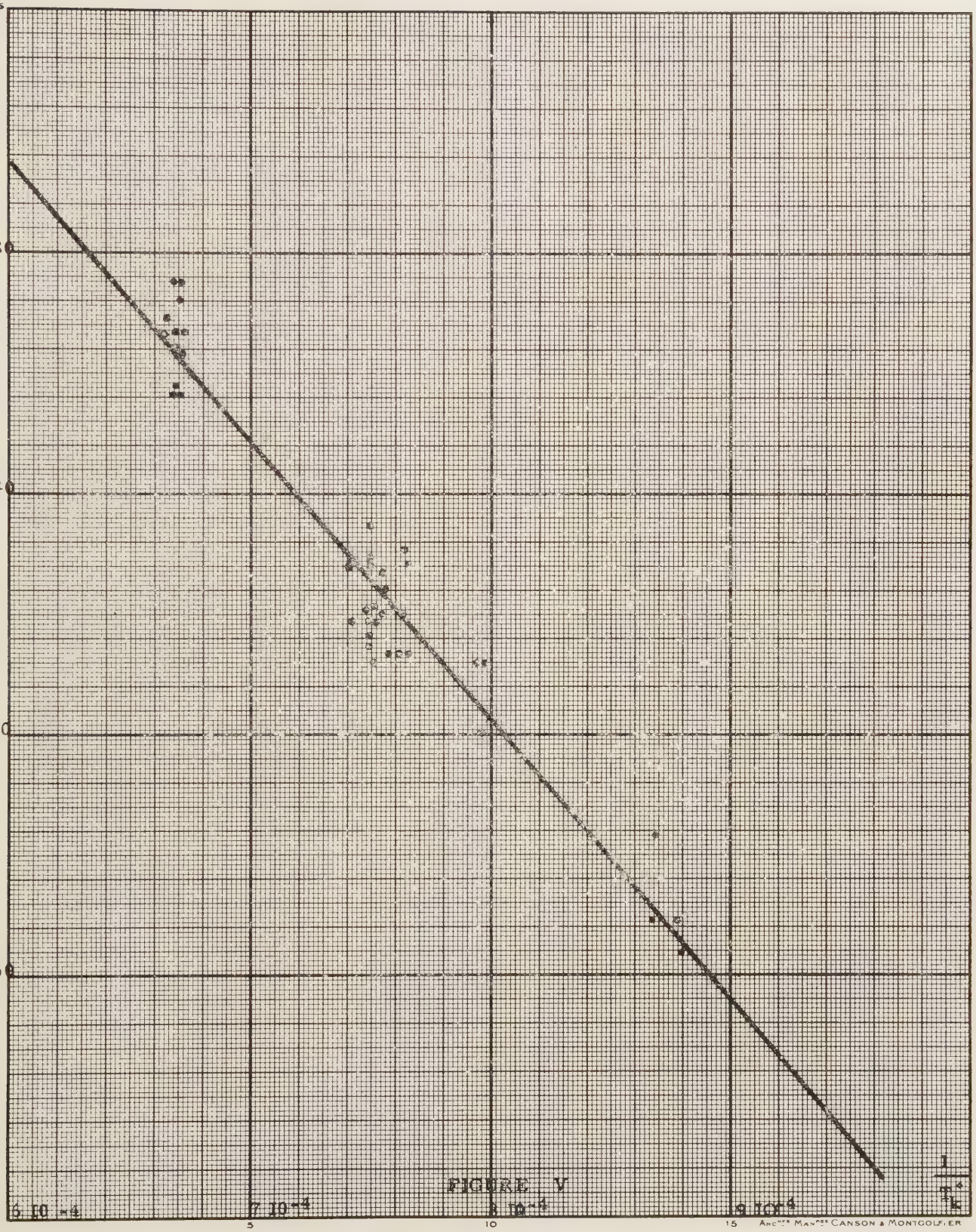


FIGURE V

$$\Delta C_p = \sum_i \nu'_i \, C_p(A'_i) - \sum_i \nu_i \, C_p(A_i) \, ,$$

$C_p(A_i)$ et $C_p(A'_i)$ étant les chaleurs molaires à pression constante des moles A_i et A'_i.

D'autre part, l'entropie absolue d'une mole en thermodynamique statistique est égale à :

$$S = \frac{H}{T} + R \, \text{Log} \, \frac{Z}{N} \, *$$

Z est la somme d'états de la molécule,
N est le nombre de molécules, ici pour une mole N = nombre d'Avogadro,
H est l'enthalpie molaire définie par $H = \int_0^T C_p \, dT$.

On prend en effet par convention dans le calcul des sommes d'états, l'énergie au zéro absolu comme origine, c'est-à-dire que dans le calcul de Z on ne tient pas compte de la quantité $U_0 = H_0$.

Ainsi

$$S = \frac{1}{T} \int_0^T C_p \, dT + R \, \text{Log} \, \frac{Z}{N} \, . \tag{4}$$

L'expression de Log K_p prend alors la forme suivante :

$$\text{Log} \, K_p = \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_p^\circ \, dT + \Delta \, \text{Log} \, \frac{Z^\circ}{N} - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT}$$

soit :

$$\text{Log} \, K_p = \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_p^\circ \, dT + \Delta \, \text{Log} \, \frac{Z^\circ}{N} - \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T \Delta C_p^\circ \, dT$$

ou encore :

$$\boxed{\text{Log} \, K_p = \Delta \, \text{Log} \, \frac{Z^\circ}{N} - \frac{\Delta H_0^\circ}{RT}} \tag{5}$$

ou

$$\text{Log} \, K_p = \text{Log} \left[\left(\frac{Z^\circ}{N} \right)_{A'_1}^{\nu'_1} \times \left(\frac{Z^\circ}{N} \right)_{A'_2}^{\nu'_2} \cdots \left(\frac{Z^\circ}{N} \right)_{A_1}^{\nu_1} \left(\frac{Z^\circ}{N} \right)_{A_2}^{\nu_2} \right] - \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} \, .$$

En tenant compte de (2)

$$- \frac{\Delta G^\circ}{RT} = \Delta \, \text{Log} \, \frac{Z^\circ}{N} - \frac{\Delta H_0^\circ}{RT}$$

ou

$$\boxed{R \, \Delta \, \text{Log} \, \frac{Z^\circ}{N} = - \Delta \left[\frac{G^\circ - H_0^\circ}{T} \right]} \tag{6}$$

* Pour P = 1 atmosphère, on convient d'écrire $Z = Z^\circ$.

soit pour une mole de gaz à la température T :

$$R \text{ Log } \frac{Z^\circ}{N} = - \frac{G^\circ - H^\circ_\circ}{T} .$$

L'expression $\frac{G^\circ - H_\circ}{T}$ est appelée l'enthalpie libre molaire réduite, elle est donnée dans les table de constantes thermodynamiques.

A partir de l'équation (5) nous obtenons :

$$\Delta H^\circ_\circ = RT \Delta \left(\text{Log } \frac{Z^\circ}{N}\right) - RT \text{ Log } K_p . \qquad (7)$$

Ainsi, il est possible de calculer l'enthalpie standard de la réaction au zéro absolu à partir du troisième principe.

Les valeurs expérimentales de K_p doivent donc conduire à une valeur de $\Delta H^\circ_\circ$ à partir de la relation (7), permettant de retrouver la valeur ΔH°_T obtenue précédemment à l'aide de l'intégrale des chaleurs spécifiques entre 0 °K et T °K.

Pour déterminer $\Delta H^\circ_\circ$ il faut calculer le terme $\Delta \left[\frac{G^\circ - H^\circ_\circ}{T}\right]$, les tables de constantes thermodynamiques donnant les valeurs $\frac{G^\circ - H^\circ_\circ}{T}$ pour SO_2 et S_2. Nous calculons ce terme pour S_2O à l'aide de la somme d'état puisqu'il est égal à $- R \text{ Log } \frac{Z^\circ}{N}$.

2. — Rappel sur les sommes d'états.

En statistique de Maxwell Boltzman des particules indiscernables, l'expression :

$$Z = \sum_i g_i \, e^{-\varepsilon_i/kT}$$

est utilisée pour le calcul de l'énergie d'une particule et dans le calcul du nombre de particules N_i qui occupent le niveau d'énergie ε_i de dégénérescence g_i.

Z est appelé la somme d'états.

Si on admet l'indépendance des différents mouvements d'une molécule, l'énergie est :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{translation}} + \varepsilon_{\text{rotation}} + \varepsilon_{\text{vibration}} + \varepsilon_{\text{électronique}} + \varepsilon_{\text{nucléaire}}$$

et la dégénérescence est :

$$g = g_{\text{translation}} \times g_{\text{rotation}} \times g_{\text{vibration}} \times g_{\text{électronique}} \times g_{\text{nucléaire}} .$$

On a donc

$$Z = Z_{\text{translation}} \times Z_{\text{rotation}} \times Z_{\text{vibration}} \times Z_{\text{électronique}} \times Z_{\text{nucléaire}}$$

en posant :

$$Z_{\text{translation}} = \sum_i g_{i_{\text{translation}}} \, e^{-\frac{\varepsilon_{i_{\text{translation}}}}{kT}}$$

$$Z_{\text{rotation}} = \sum g_{i_{\text{rotation}}} \, e^{-\frac{\varepsilon_{i_{\text{rotation}}}}{kT}} .$$

. . . .

Expression des sommes d'états.

Somme d'états de translation.

$$Z_{translation} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} .$$

m masse de la molécule.
T température absolue,
k constante de Boltzman.
V volume considéré.

Somme d'états nucléaire :

$$Z_{nucléaire} = (2i + 1)(2i' + 1)(2i'' + 1) \ldots$$

i, i', i'' sont les spins nucléaires des différents atomes constituant la molécule.

Du fait que les noyaux sont dans leur état fondamental, les Z nucléaires s'éliminent dans le calcul des constantes d'équilibre chimique.

Somme d'états de rotation :

Pour les températures très supérieures aux températures caractéristiques de rotation :

$$Z_{rotation} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\theta_A^{1/2}\, \theta_B^{1/2}\, \theta_C^{1/2}} ,$$

σ est le nombre de symétrie de la molécule,

T est la température absolue,

θ_A, θ_B, θ_C sont les températures caractéristiques de rotation correspondant aux moments d'inertie I_A, I_B, et I_C selon les expressions :

$$\theta_A = \frac{h^2}{8\pi^2 I_A k} , \quad \theta_B = \frac{h^2}{8\pi^2 I_B k} , \quad \theta_C = \frac{h^2}{8\pi^2 I_C k} .$$

Somme d'états de vibration :

$$Z_{vibration} = \prod_i \left(1 - e^{-\frac{\theta_{i_{vibration}}}{T}}\right)^{-1}$$

$$\theta_{i_{vibration}} = \frac{h\nu_{i_{vibration}}}{k}$$

où ν_i est la fréquence de vibration du i^{ieme} mode de vibration.

Pour des températures très supérieures aux températures caractéristiques de vibration, nous avons

$$Z_{vibration} = \prod_i \frac{T}{\theta_{i_{vibration}}} .$$

Somme d'états électronique :

Pour un atome

$$Z_{électronique} = \sum_{j=0}^{j=\infty} (2j + 1)\, e^{-\frac{\theta_{électronique}}{T}}$$

où

$$\theta_{\text{électronique}} = \frac{h\nu}{k}$$

j est le nombre quantique interne,

ν est la fréquence de la transition entre un niveau excité et l'état fondamental.

En général, $\theta_{\text{électronique}} \gg T$ dans ce cas $Z_{\text{électronique}} = 2\,j_0 + 1$.

3. — Calcul de la somme d'états de S_2O.

a) Données spectroscopiques.

Meschi et Myers [10] ont étudié le spectre micro-onde de la molécule S_2O, et calculé les constantes de rotation de l'état fondamental : ils ont obtenu les valeurs suivantes :

$$A = \frac{h}{8\pi^2 I_A} = 41\ 914{,}40 \text{ Mc/sec.}$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I_B} = 5\ 059{,}09 \text{ Mc/sec.}$$

$$C = \frac{h}{8\pi^2 I_C} = 4\ 507{,}14 \text{ Mc/sec.}$$

I_A, I_B, I_C, sont les moments d'inertie principaux de la molécule S_2O.

D'autre part, Jones [5] a observé deux bandes de vibrations à 679 cm^{-1} et à 1 165 cm^{-1} sur le spectre du sous-oxyde. Il avait attribué ces bandes à la molécule S_2O_2.

Blukis [10], dans le domaine non exploré par Jones, a observé sur le spectre de S_2O une bande de vibration à 387 cm^{-1}. Meschi et Myers ayant montré que le spectre étudié par Jones était dû à S_2O et non à S_2O_2, nous utiliserons pour calculer les températures caractéristiques de vibration, les valeurs suivantes:

$$\omega_1 = 387 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_2 = 679 \text{ cm}^{-1}, \quad \omega_3 = 1\ 165 \text{ cm}^{-1}$$

Ces données spectroscopiques nous permettent de calculer la somme d'états de S_2O dans les hypothèses suivantes :

1. — La molécule possède un niveau électronique fondamental non dégénéré et la température électronique du premier niveau excité est très élevée.

2. — Nous nous plaçons dans l'approximation de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide.

b) Résultats.

$$\text{Log}\left(\frac{Z^\circ}{N}\right)_{\text{(translation)}} = 3/2 \text{ Log M} + 5/2 \text{ Log T} - 3{,}66$$
(M masse moléculaire de S_2O)

soit

$$\text{Log}\left(\frac{Z^\circ}{N}\right)_{\text{(translation)}} = 2{,}91 + 5{,}75 \log_{10} T$$

$$\text{Log } Z_{\text{(rotation)}} = 1{,}69 + 3{,}45 \log_{10} T$$

$$\text{Log } Z_{(\text{vibration})} = -\text{Log}\left(1 - e^{-\frac{557}{T}}\right) - \text{Log}\left(1 - e^{-\frac{978}{T}}\right) - \text{Log}\left(1 - e^{-\frac{1\,678}{T}}\right)$$

$$\text{Log } Z_{(\text{électronique})} = 0 .$$

Nous avons calculé $\text{Log}\left(\frac{Z^\circ}{N}\right)$ entre 1 000 °K et 1 700 °K de 50° en 50°. Les résultats sont donnés dans le tableau III, avec les valeurs cherchées de $-\left[\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right]$.

Tableau III

T°K	$\text{Log}\frac{Z^\circ}{N}$ transl	Log Z rot	Log Z vib	$\text{Log}\frac{Z^\circ}{N}$ S_2O	$-\left[\frac{G^\circ - H^\circ_0}{T}\right]$ cal/deg. mole
298	17,13	10,23	0,209	27,57	55,14
1 000	20,16	12,04	1,522	33,72	67,44
1 050	20,28	12,12	1,614	34,01	68,02
1 100	20,39	12,19	1,688	34,27	68,54
1 150	20,50	12,25	1,784	34,54	69,08
1 200	20,61	12,32	1,867	34,79	69,59
1 250	20,71	12,38	1,929	35,02	70,04
1 300	20,81	12,44	2,011	35,26	70,52
1 350	20,90	12,49	2,097	35,49	70,99
1 400	20,99	12,55	2,152	35,69	71,39
1 450	21,08	12,60	2,242	35,93	71,85
1 500	21,17	12,65	2,304	36,12	72,25
1 550	21,25	12,70	2,369	36,32	72,64
1 600	21,33	12,74	2,432	36,51	73,02
1 650	21,41	12,79	2,497	36,70	73,79
1 700	21,48	12,84	2,551	36,87	73,74

3. — Calcul de données thermodynamiques complémentaires pour la molécule S_2O.

Pour compléter les données thermodynamiques sur l'hémioxyde de soufre, nous avons calculé la chaleur molaire à pression constante C_p à 298 °K et de 1 000 °K à 1 500 °K de 100° en 100°.

Pour une mole nous avons :

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = 2\,RT\,\frac{\partial}{\partial T}\text{Log } Z + RT^2\,\frac{\partial^2}{\partial T^2}(\text{Log } Z)_v$$

et

$$C_p = C_v + R .$$

Dès 298 °K, nous avons $C_v = 3/2\,R + 3/2\,R + R\left[E\left(\frac{\theta_{1\,vib}}{T}\right) + E\left(\frac{\theta_{2\,vib}}{T}\right) + E\left(\frac{\theta_{3\,vib}}{T}\right)\right]$ où $E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$ est la fonction d'Einstein, soit :

$$E\left(\frac{\theta_i}{T}\right) = \frac{\theta^2_{i\,(vib)}}{T^2}\,\frac{e^{\frac{\theta_{i\,(vib)}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{i\,(vib)}}{T}} - 1\right)^2}$$

θ_i étant la température caractéristique du i^{ème} mode de vibration. Connaissant C_p, nous avons également calculé $H_T^\circ - H_\circ^\circ$, c'est-à-dire :

$$\int_0^T C_p \, dT, \text{ à } 298 \text{ °K et de } 1\,000 \text{ °K à } 1\,500 \text{ °K de } 100° \text{ en } 100°.$$

$$\int_0^T C_p \, dT = 5/2 \, RT + 3/2 \, RT + R \frac{\theta_1}{e^{\theta_1 T} - 1} + R \frac{\theta_2}{e^{\theta_2 T} - 1} + R \frac{\theta_3}{e^{\theta_3/T} - 1}.$$

Nous avons enfin calculé les quantités $\frac{H^\circ - H_\circ^\circ}{T}$ et S_T°, S_T° étant l'entropie standard de la mole et égale à :

$$S_T^\circ = R \, \text{Log} \frac{Z^\circ}{N} + \frac{H^\circ - H_\circ^\circ}{T}.$$

Dans le tableau IV nous avons réuni toutes ces données.

Tableau IV

T°K	$\frac{G^\circ - H_\circ^\circ}{T}$ cal/deg × mole	$H^\circ - H_\circ^\circ$ cal/mole	$\frac{H^\circ - H_\circ^\circ}{T}$ cal/deg × mole	S_T° cal/deg × mole	C_p° cal/deg/mole
298	— 55,14	2 675	8,98	64,12	10,61
1 000	— 67,44	11 440	11,44	78,88	13,39
1 100	— 68,54	12 790	11,62	80,16	13,48
1 200	— 69,59	14 150	11,79	81,38	13,56
1 300	— 70,52	15 500	11,92	82,44	13,62
1 400	— 71,39	16 860	12,04	83,43	13,67
1 500	— 72,25	18 240	12,16	84,41	13,72

IX. — Détermination de $\Delta H_\circ^\circ$ pour la réaction $SO_2 + 3/2\, S_2 \rightleftarrows 2\, S_2O$

Nous avons maintenant tous les éléments pour calculer la variation d'enthalpie au zéro absolu, $\Delta H_\circ^\circ$ pour la réaction $SO_2 + 3/2\, S_2 \rightleftarrows 2\, S_2O$, à l'aide de l'expression $\Delta H_\circ^\circ = RT\, \Delta \left(\text{Log} \frac{Z^\circ}{N}\right) - RT \, \text{Log} \, K_p$.

Pour SO_2 et S_2 les tables de constantes thermodynamiques [18, 20] donnent les expressions $\frac{G^\circ - H_\circ^\circ}{T}$ égales à $- R \, \text{Log} \left(\frac{Z^\circ}{N}\right)$.

Les valeurs utilisées sont données dans les colonnes 2 et 3 du tableau V. Dans la colonne 4 de ce tableau, nous donnons les valeurs obtenues pour l'expression $- RT\, \Delta \left(\text{Log} \frac{Z^\circ}{N}\right)$.

Tableau V

T °K	R Log $\frac{Z^\circ}{N}$ (SO_2)	R Log $\frac{Z^\circ}{N}$ (S_2)	— RT $\Delta\left(\text{Log } \frac{Z^\circ}{N}\right)$ cal/mole
1 000	62,28	56,58	12 260
1 100	63,32	57,34	13 480
1 200	64,28	58,07	14 650
1 300	65,18	58,72	15 890
1 400	66,02	59,34	17 140
1 500	66,82	59,92	18 310

En interpolant graphiquement (Fig. VI), nous avons obtenu les valeurs de RT $\Delta\left(\text{Log } \frac{Z^\circ}{N}\right)$ pour les températures auxquelles nous avions déterminé K_p. Nous donnons ces valeurs dans le tableau VI, ainsi que celles de — RT Log K_p et les valeurs obtenues pour $\Delta H_\circ^\circ$ d'après l'équation (7).

Tableau VI

T °K	— RT Log K_p	— RT $\Delta\left(\text{Log } \frac{Z^\circ}{N}\right)$	$\Delta H_\circ^\circ$ cal. mole^{-1}
1 137	18 760	13 920	4 840
1 256	20 160	15 350	4 810
1 333	21 070	16 300	4 770
1 492	22 940	18 220	4 720

Les valeurs calculées pour $\Delta H_\circ^\circ$ sont concordantes entre elles, puisque nous obtenons à partir de quatre déterminations :

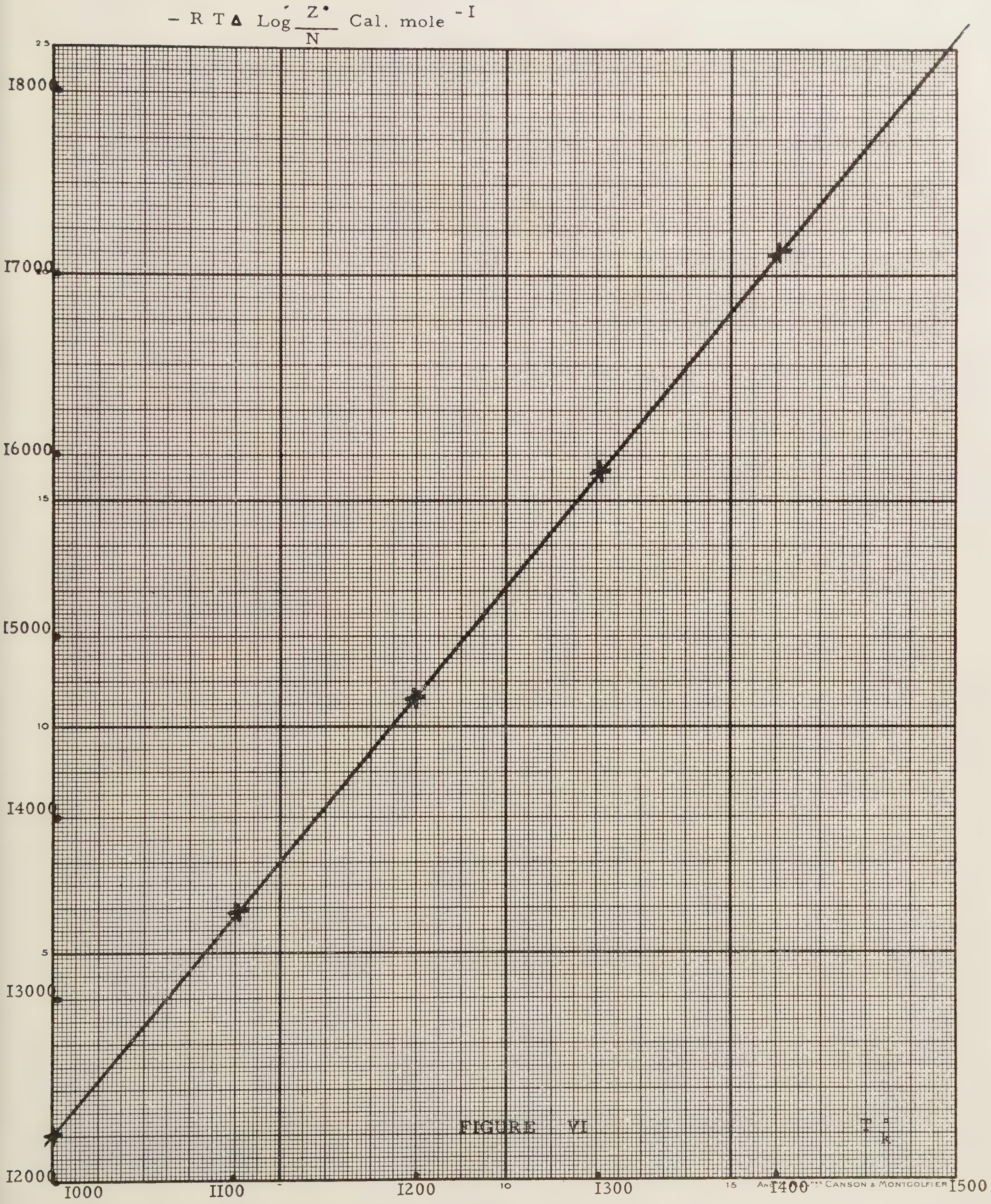
$$\Delta H_\circ^\circ = 4780 \pm 60 \text{ calories/mole} .$$

La variation systématique des valeurs de $\Delta H_\circ^\circ$, égale à 2,5 % entre 1 137 °K et 1 492 °K n'est pas significative, car les valeurs de Log K_p utilisées dans le calcul sont déterminées à $\pm$ 7 % comme nous l'avons dit dans le paragraphe VII.

X. — Comparaison des résultats obtenus à partir des deuxième et troisième principes

D'après l'expression (7), nous avons obtenu $\Delta H_\circ^\circ$ en faisant la différence de deux termes. Le premier est indépendant de nos résultats expérimentaux, nous l'avons calculé à partir de données thermodynamiques et de la somme d'états de la molécule S_2O. Le second terme fait intervenir nos résultats expérimentaux par l'intermédiaire des mesures de K_p.

La différence de ces deux termes étant constante à $\pm$ 1,25 %, nous pouvons conclure que la variation de RT Log K_p, en fonction de la température, est identique à celle de RT $\Delta\left(\text{Log } \frac{Z}{N}\right)$; la valeur de ΔH mesurée par l'équation de Van't Hoff est donc confirmée par les données bibliographiques. Mais il faut noter que nous pourrions obtenir ce résultat avec des valeurs de K_p incorrectes, elles pourraient être entachées d'une erreur due à un facteur multiplicatif constant. Nous allons vérifier que ce facteur est limité, en comparant les va-


- R T Δ Log Z* / N Cal. mole -I
I8000
I7000
I6000
I5000
I4000
I3000
I2000
I000
II00
I200
I300
I400
I500
FIGURE VI
T °K

leurs de $\Delta H^\circ_\circ$ déduites des mesures de K_p, compte tenu du terme de chaleur spécifique, avec la valeur obtenue à partir du deuxième principe.

Cette dernière a été supposée constante entre 1 100 °K et 1 500 °K et trouvée égale à :

$$\Delta H^\circ = 5\,310 \pm 370 \text{ calories/mole} .$$

Afin de la comparer à la valeur obtenue à partir du troisième principe, il faut tenir compte du terme de chaleur spécifique selon la loi de KIRCHHOFF :

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_\circ + \int_\circ^T \Delta C_p \, dT . \qquad (8)$$

Les tables de constantes thermodynamiques [18, 20] donnent les valeurs du terme $\int_\circ^T C_p \, dT$ pour SO_2 et pour S_2 et le tableau IV donne ces valeurs pour S_2O.

En substituant ces valeurs dans (8), et en prenant $\Delta H^\circ_\circ = 4\,780$ cal/mole, nous avons obtenu :

$$\Delta H^\circ_{298\,°K} = 4400 \text{ calories mole}$$

$$\Delta H^\circ_{1\,000\,°K} = 4740 \quad — \quad —$$

$$\Delta H^\circ_{1\,100\,°K} = 4790 \quad — \quad —$$

$$\Delta H^\circ_{1\,200\,°K} = 4850 \quad — \quad —$$

$$\Delta H^\circ_{1\,300\,°K} = 4870 \quad — \quad —$$

$$\Delta H^\circ_{1\,400\,°K} = 4880 \quad — \quad —$$

$$\Delta H^\circ_{1\,500\,°K} = 4940 \quad — \quad —$$

Nous constatons qu'entre 1 100 °K et 1 500 °K la chaleur de réaction varie de 150 calories, soit moins de 3 % ; ce résultat justifie l'approximation faite en supposant la chaleur de réaction constante dans cet intervalle de températures.

1 300 °K étant la température moyenne de l'intervalle où nous avons fait nos mesures, la valeur $\Delta H^\circ_{1\,300}$ est :

$$\Delta H^\circ_{1\,300} = 4870 \pm 60 \text{ calories/mole} .$$

Cette valeur est compatible avec la précédente à la limite du domaine d'erreur indiqué. Nous pouvons donc conclure à une assez bonne concordance entre les deux méthodes et adopter les valeurs suivantes :

ΔH°_{1300}	$= 5\ 100 \pm 250$	calories/mole	
ΔH°_{298}	$= 4\ 600 \pm 250$	—	—
$\Delta H^\circ_\circ$	$= 5\ 000 \pm 250$	—	—

Ce résultat justifie :

a) les valeurs obtenues de la constante d'équilibre de la réaction de formation de S_2O.

b) les hypothèses que nous avions posées au départ, notamment celle que la réaction se produit à la température des filaments de notre appareil, à une très bonne approximation près.

XI. — Calcul de la chaleur de formation de S_2O à partir de ses éléments

A partir des résultats précédents, nous pouvons calculer la chaleur de formation de S_2O à partir de ses éléments, c'est-à-dire O_2 (gaz) et soufre rhomboédrique.

Pour la réaction :

$$SO_2\,(g) + 3/2\,S_2\,(g) \rightleftarrows 2\,S_2O\,(g)\quad \Delta H^\circ_{298} = 4\,600 \pm 250 \text{ cal/mole}$$

soit

$$\Delta H^\circ_{298} = 2\,\Delta H_f{}_{298}(S_2O\,g) - \Delta H_f{}_{298}(SO_2\,g) - 3/2\,\Delta H_f{}_{298}(S_2\,g)$$

prenant

$$\Delta H_f{}_{298}(SO_2\,g) = -70\ 960 \text{ cal/mole}$$

et

$$\Delta H_f{}_{298}(S_2\,g) = 30\ 840 \text{ cal/mole}$$

$$\boxed{\Delta H_f{}_{298}(S_2O\,g) = -10\,000 \pm 250 \text{ cal/mole}}$$

Nous pouvons maintenant comparer cette valeur à celle obtenue dans la seconde partie où nous avions donné :

$$-18\,500 \text{ cal/mole} \leqslant \Delta H_f\,(S_2O\,g) \leqslant -7\ 000 \text{ cal/mole}\,.$$

Nous constatons que l'estimation de $\Delta H_f\,(S_2O\,g)$ faite à partir des mesures des potentiels d'apparition des ions issus de SO_2 et S_2O concorde avec la valeur précédente.

Rappelons que la marge d'erreur sur cette valeur provenait principalement de la difficulté de mesurer le potentiel d'apparition des ions SO^+ issus de S_2O que nous avions estimé compris entre 14 ev et 14,5 ev.

En adoptant $\Delta H_f{}_{298}(S_2O\,g) = -10\,000$ cal/mole, la valeur du potentiel d'apparition des ions SO^+ issus de S_2O devient 14,13 ev.

XII. — Domaine de stabilité de l'hémioxyde de soufre

1. — Stabilité en présence d'oxygène et de soufre.

Nous avons vu, dans la première partie, qu'en faisant réagir de l'oxygène avec du soufre dans une décharge haute fréquence, nous avions formation de SO_2 et de S_2O, l'oxygène ayant totalement réagi. Nous avions démontré que tout se passait comme si nous avions une réaction entre le SO_2 et le soufre pour donner S_2O.

D'autre part, dans nos expériences avec le réacteur à filaments chauds, nous n'avons jamais obtenu de S_2O, même à 1 500 °K, quand SO_2 était seul dans le réacteur ; nous n'avons donc jamais observé la réaction $2\,SO_2 \rightarrow S_2O + 3/2\,O_2$.

Ainsi, l'hémioxyde de soufre ne peut se former qu'en présence de soufre en excès, qui réagit avec SO_2, selon l'équation que nous avons étudiée :

$$SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ . \qquad (1)$$

Nous avons calculé les constantes d'équilibre à 298 °K, 1 000 °K et 1 500 °K pour la réaction :

$$S_{2\ (g)} + 1/2\ O_{2\ (g)} \rightarrow S_2O_{\ (g)}\ . \qquad (2)$$

En utilisant pour O_2 et S_2 les valeurs de l'enthalpie libre données dans les tables [18, 20], en utilisant pour S_2O l'enthalpie de formation $\Delta H_{f\ 298}(S_2O_g) = -10\,000$ cal/mole et les valeurs de S°_T et $\int_0^T C_p\ dT$ données dans le tableau IV, on trouve l'enthalpie de réaction $\Delta H^\circ_{298\ °K} = -40\,900$ cal/mole [18].

Les valeurs de la constante d'équilibre $K_p^{(2)} = \dfrac{P_{S_2O}}{P_{S_2} \times (P_{O_2})^{1/2}}$ sont :

$$K_{p\ 298\ °K}^{(2)} = 4{,}78.10^{26}$$

$$K_{p\ 1\,000\ °K}^{(2)} = 5{,}45.10^{5}$$

$$K_{p\ 1\,500\ °K}^{(2)} = 6{,}35.10^{2}$$

Par comparaison, pour la réaction :

$$1/2\ S_{2\ (g)} + O_{2\ (g)} \rightarrow SO_{2\ (g)} \quad (3)\ \Delta H^\circ_{298} = -86\,380\ \text{cal/mole}\ . \qquad [18,\ 20]$$

En utilisant pour SO_2, O_2 et S_2 les valeurs de l'enthalpie libre données dans les tables [18, 20], les valeurs de la constante d'équilibre sont :

$$K_{p\ 298\ °K}^{(3)} = 2{,}1.10^{59}$$

$$K_{p\ 1\,000\ °K}^{(3)} = 1{,}03.10^{15}$$

$$K_{p\ 1\,500\ °K}^{(3)} = 5{,}55.10^{8}.$$

En considérant ces deux équilibres à 1 500 °K, nous pouvons écrire :

$$\frac{P_{S_2O}}{P_{SO_2}} = \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{1/2} \times \frac{6{,}35.10^{2}}{5{,}55.10^{8}}$$

ou

$$\frac{P_{S_2O}}{P_{SO_2}} = \left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{1/2} \cdot 1{,}15.10^{-6}.$$

Donc, pour avoir des quantités appréciables de S_2O par rapport à SO_2, même à la température la plus favorable de 1 500 °K, la pression d'oxygène doit être beaucoup plus faible que celle du soufre. Par exemple, pour avoir 1 % de S_2O par rapport à SO_2, il faut :

$$\left(\frac{P_{S_2}}{P_{O_2}}\right)^{1/2} \simeq 10^{4} \quad \text{ou} \quad \frac{P_{S_2}}{P_{O_2}} \simeq 10^{8}.$$

Ce résultat n'est pas en contradiction avec le fait qu'on obtient du S_2O en quantités appréciables en faisant brûler du soufre dans l'oxygène, sous pression réduite [1]. En effet, dans ces conditions l'oxygène est totalement brûlé et on obtient un équilibre entre les trois espèces : soufre, SO_2 et S_2O.

2. — Stabilité en présence de soufre et de SO_2.

En présence de soufre et de SO_2 l'équation de réaction s'écrit :

$$SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ .$$

Pour calculer les proportions de S_2O qui se forment en fonction de la température et de la pression totale, considérons un mélange équimoléculaire de SO_2 et de S_2, et soit à l'équilibre les compositions suivantes en nombre de moles :

$$SO_2 = 1 - x \qquad S_2 = 1 - 3/2\ x \qquad S_2O = 2\ x.$$

Le nombre total de moles à l'équilibre est $2 - 0{,}5\ x$, les fractions molaires sont :

$$n\ SO_2 = \frac{1 - x}{2 - 0{,}5\ x} \qquad n\ S_2 = \frac{1 - 3/2\ x}{2 - 0{,}5\ x} \qquad n\ S_2O = \frac{2\ x}{2 - 0{,}5\ x}\ .$$

La constante d'équilibre en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$\left(\frac{2\ x}{2 - 1/2\ x}\right)^2 \Bigg/ \left(\frac{1 - x}{2 - 1/2\ x}\right)\left(\frac{1 - 3/2\ x}{2 - 1/2\ x}\right)^{3/2} = \frac{4\sqrt{2}\ x^2(1 - 1/4\ x)^{1/2}}{(1 - x)(1 - 3/2\ x)^{3/2}}\ ,$$

x étant très petit devant 1, nous pouvons écrire :

$$K_n = \frac{4\sqrt{2}\ x^2(1 - 1/8\ x + \ldots)}{(1 - x)(1 - 9/4\ x + \ldots)}$$

$$K_n = \frac{4\sqrt{2}\ x^2}{1 - 3{,}25\ x}\ .$$

Or, $K_n = K_p \times P^{-\Delta\nu} = K_p\ P^{1/2}$; P étant la pression totale,

d'où :

$$4\sqrt{2}\ x^2 + 3{,}25\ K_p\ P^{1/2}\ x - K_p\ P^{1/2} = 0$$

$$\boxed{x = \frac{3{,}25\ K_p\ P^{1/2} - \sqrt{(3{,}25\ K_p)^2 P + 16\sqrt{2}\ K_p\ P^{1/2}}}{8\sqrt{2}}}\ .$$

Nous donnons dans le tableau VII les fractions molaires de S_2O et les pressions correspondantes, à différentes températures, pour les pressions totales P = 760 mm de Hg, 76 mm de Hg et 7,6 mm de Hg.

Tableau VII

T° K	P = 760 mm Hg / n S_2O	p S_2O mm Hg	P = 76 mm Hg / n S_2O	p S_2O mm Hg	P = 7,6 mm Hg / n S_2O	p S_2O mm Hg
298	$0{,}35.10^{-3}$	0,26	$0{,}10.10^{-3}$	0,015	$0{,}11.10^{-3}$	$0{,}83.10^{-3}$
1 000	$0{,}58.10^{-2}$	4,40	$0{,}33.10^{-2}$	0,25	$0{,}18.10^{-2}$	$1{,}37.10^{-2}$
1 100	$0{,}65.10^{-2}$	4,94	$0{,}37.10^{-2}$	0,28	$0{,}21.10^{-2}$	$1{,}60.10^{-2}$
1 200	$0{,}72.10^{-2}$	5,47	$0{,}41.10^{-2}$	0,31	$0{,}23.10^{-2}$	$1{,}75.10^{-2}$
1 300	$0{,}78.10^{-2}$	5,93	$0{,}44.10^{-2}$	0,33	$0{,}24.10^{-2}$	$1{,}86.10^{-2}$
1 400	$0{,}82.10^{-2}$	6,23	$0{,}47.10^{-2}$	0,36	$0{,}26.10^{-2}$	$2{,}01.10^{-2}$
1 500	$0{,}88.10^{-2}$	6,69	$0{,}50.10^{-2}$	0,38	$0{,}28.10^{-2}$	$2{,}13.10^{-2}$

XIII. — Comparaison des conditions de stabilité de S_2O et SO

Nous avons établi que dans nos conditions expérimentales le seul sous-oxyde de soufre observé est l'hémioxyde de soufre, S_2O. Déjà, Meschi et Myers [9], avaient conclu que les propriétés attribuées, notamment par Schenk, à S_2O_2 ou à SO, étaient celles de S_2O. Cependant, certains auteurs [21, 25], à la suite des travaux de Schenk, ont admis l'existence de SO à haute température et déterminé sa chaleur de formation. L'entropie de cette molécule ayant été calculée à partir de spectres d'émission, dont l'attribution à SO est certaine [2, 3], la connaissance de $\Delta H_f\,(SO_g)$ permet de savoir si la formation de SO est possible à partir de soufre et d'anhydride sulfureux. Nous examinerons dans ce but les différents travaux qui concernent la détermination de la chaleur de formation de SO.

Saint-Pierre et Chipman [21] ont établi les premiers la stabilité de SO à haute température.

De l'étude à l'équilibre de la réaction entre SO_2, ou de mélanges SO_2–CO, et des scories d'oxydes de fer et de chaux à 1 823 °K, ils ont donné pour la réaction

$$1/2\ S_{2\,(g)} + 1/2\ O_{2\,(g)} \rightarrow SO_{\,(g)}\ ,$$

$\Delta H^\circ_\circ = -18\,700$ calories/mole, ce qui conduit à $\Delta H^\circ_{of}\,(SO_g) = -3\,300$ calories/mole.

Il faut noter, dans leurs conditions expérimentales, les très faibles proportions de soufre par rapport à celles de SO_2. En effet, alors que les pressions de SO_2 varient entre 0,998 et 0,916 atmosphère, celles de S_2 varient entre $4{,}49.10^{-8}$ et $1{,}81.10^{-3}$ atmosphère.

D'autre part, Dewing et Richardson [25] ont étudié l'équilibre :

$$2\ SO_2 \rightleftarrows SO + SO_3\ .$$

En faisant réagir à 1 773 °K des mélanges de SO_2 et O_2 sur du silicate de calcium fondu et en déterminant la pression de SO_3 à l'équilibre à partir de la quantité de sulfate formée, ils ont calculé la constante d'équilibre de la réaction ci-dessus et déduit la chaleur de formation de SO, soit :

$$\Delta H^\circ_{of}\,(SO_g) = -0{,}10 \pm 0{,}3\ \text{kcal/mole}\ .$$

Ils ont ensuite étudié à l'équilibre l'action du soufre sur SO_2 en supposant la formation de SO d'après :

$$2\ SO_{2\,(g)} + S_{2\,(g)} \rightleftarrows 4\ SO_{\,(g)}\ .$$

Ils ont fait passer à 1 525 °K, sur de l'argent fondu, un mélange de SO_2 et de vapeur de soufre. Ils déduisent de la quantité de soufre combinée à l'argent, les pressions de soufre à l'équilibre. Par cette méthode ils ont obtenu :

$$\Delta H^{\circ}_{f}\,(SO_g) = +\,0{,}2 \text{ kcal/mole}\,.$$

Les résultats obtenus par cette dernière méthode sont en contradiction avec nos conclusions car nous avons montré qu'à 1 515 °K, en présence de soufre et de SO_2, on obtient S_2O.

Reese [26] a étudié, par spectrométrie de masse, le potentiel d'apparition de l'ion négatif O^-, dans la réaction :

$$SO_2 + e \rightarrow O^- + SO$$

et en a déduit $\Delta H_f\,(SO_g) \leqslant +\,2$ kcal/mole.

Enfin, on peut également déterminer $\Delta H^{\circ}_{f}\,(SO_g)$ à partir des résultats spectroscopiques concernant D_0(S–S), D_0(S–O) et D_0(O–O). Il semble bien établi maintenant que :

$$D_0(S\text{-}S) = 101{,}5 \text{ kcal/mole} \qquad [27, 28, 16, 19]$$

$$D_0(O\text{-}O) = 118 \text{ kcal/mole} \qquad [18]$$

$$\text{et} \quad D_0(S\text{-}O) = 123{,}6 \text{ kcal/mole}\,; \qquad [29, 30, 19]$$

D_0 (S–S), D_0 (O–O) et D_0 (S–O) étant respectivement les énergies de dissociation de S_2, O_2 et SO dans leur état fondamental.

Avec ces valeurs :

$$\Delta H^{\circ}_{f}(SO_g) = 1{,}55 \text{ kcal/mole}$$

Ainsi, on constate que les valeurs de $\Delta H^{\circ}_{f}(SO_g)$ sont comprises entre — 3,3 kcal/mole et + 2 kcal/mole. Les deux valeurs obtenues indépendamment de toute mesure d'équilibre étant les plus élevées,

soit + 2 kcal/mole et 1,55 kcal/mole,

cette dernière semble la plus probable.

En combinant cette dernière valeur de $\Delta H^{\circ}_{f}(SO_g)$ avec les valeurs de S°_T et de $\int_{\circ}^{T} C_p\,dT$ données dans la table [20] et en utilisant pour SO_2 et S_2 les valeurs de l'enthalpie libre données dans les tables [18,20], nous avons calculé la constante d'équilibre de la réaction :

$$SO_{2\,(g)} + 1/2\,S_{2\,(g)} \rightleftarrows 2\,SO_{(g)}\,.$$

T °K	1 000	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500
K_P	$3.71{,}10^{-9}$	$5{,}40.10^{-8}$	$5{,}9.10^{-7}$	$3{,}30.10^{-6}$	$1{,}65.10^{-5}$	$6{,}7.10^{-5}$

Calculons les proportions de SO qui se forment à partir d'un mélange équimoléculaire de soufre et de SO_2 en fonction de la température, comme nous l'avons fait ci-dessus pour S_2O, soit :

$$SO_2 + 1/2\,S_2 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} 2\,SO\,.$$

Les compositions à l'équilibre sont :

$$SO_2 = 1 - x \qquad S_2 = 1 - 1/2\,x \qquad SO = 2\,x\,.$$

Le nombre de moles total à l'équilibre est 2 + 0,5 x, les fractions molaires sont :

$$n\,SO_2 = \frac{1 - x}{2 + 0{,}5\,x} \qquad n\,S_2 = \frac{1 - 0{,}5\,x}{2 + 0{,}5\,x} \qquad n\,SO = \frac{2\,x}{2 + 0{,}5\,x}.$$

La constante d'équilibre en fonction des fractions molaires s'écrit :

$$K_n = \frac{4\,x^2}{\dfrac{1 - x}{2 + 0{,}5\,x}\left(\dfrac{1 - 0{,}5\,x}{2 + 0{,}5\,x}\right)^{1/2}} = \frac{4\,x^2}{(1 - x)\left(1 - \dfrac{x}{2}\right)^{1/2}\left(2 + \dfrac{x}{2}\right)^{1/2}}$$

$$K_n = \frac{4\,x^2}{\sqrt{2}(1 - x)\left(1 - \dfrac{x}{2}\right)^{1/2}\left(1 + \dfrac{x}{4}\right)^{1/2}};$$

x étant très petit devant 1, nous pouvons écrire :

$$K_n = \frac{4\,x^2}{\sqrt{2}(1 - x)\left(1 - \dfrac{x}{4} + \ldots\right)\left(1 + \dfrac{x}{8} + \ldots\right)}.$$

Soit :

$$K_n = \frac{2\sqrt{2}\,x^2}{1 - 1{,}125\,x}$$

$$K_n = K_p\,P^{-\Delta\nu} = K_p\,P^{-1/2}$$

d'où :

$$2\sqrt{2}\,x^2 + 1{,}125\,K_p\,P^{-1/2}\,x - K_p\,P^{-1/2} = 0$$

$$x = \frac{-1{,}125\,K_p\,P^{-1/2} + \sqrt{(1{,}125\,K_p)^2\,P^{-1} + 8\sqrt{2}\,K_p\,P^{-1/2}}}{4\sqrt{2}}.$$

Le tableau n° VIII donne les fractions molaires de SO et les pressions correspondantes à différentes températures pour les pressions totales :

$$P = 760 \text{ mm de Hg}, \quad 76 \text{ mm de Hg} \quad \text{et} \quad 7{,}6 \text{ mm de Hg}.$$

Tableau VIII

T °K	P = 760 mm Hg		P = 76 mm Hg		P = 7,6 mm Hg	
	n SO	p SO mm Hg	n SO	p SO mm Hg	n SO	p SO mm Hg
1 000	$0{,}384.10^{-4}$	0,029 2	$0{,}682.10^{-4}$	0,005 2	$1{,}21.10^{-4}$	0,000 9
1 100	$1{,}46.10^{-4}$	0,111	$2{,}59.10^{-4}$	0,019 7	$4{,}61.10^{-4}$	0,003 5
1 200	$4{,}83.10^{-4}$	0,367	$8{,}57.10^{-4}$	0,065 0	$15{,}3.10^{-4}$	0,011 6
1 300	$11{,}5.10^{-4}$	0,874	$20{,}4.10^{-4}$	0,155	$36{,}3.10^{-4}$	0,027 6
1 400	$25{,}5.10^{-4}$	1,94	$45{,}3.10^{-4}$	0,345	$80{,}6.10^{-4}$	0,061 2
1 500	$51{,}6.10^{-4}$	3,92	$91{,}5.10^{-4}$	0,695	163.10^{-4}	0,124

On voit que les pressions partielles de SO à l'équilibre augmentent d'un facteur supérieur à 100 entre 1 000 °K et 1 500 °K, alors que celles de S_2O n'augmentent que d'un facteur 1,5 dans ce même domaine de températures.

Donc, si à 1 000 °K, S_2O prédomine nettement, à 1 500 °K, il y a presque deux fois plus de SO que de S_2O. N'ayant jamais détecté de molécules SO dans les produits de la réaction, et les pressions partielles de SO à l'équilibre diminuant beaucoup plus rapidement avec la température que celles de S_2O, il faut admettre que si les molécules SO se forment à la température des filaments, il y a rétrogradation de l'équilibre dans la zone du réacteur comprise entre les filaments et le capillaire d'introduction dans la source d'ions du spectromètre. D'autre part, les vitesses des réactions de formation de S_2O et de SO peuvent également être très différentes. Notons à ce propos, les travaux de Franklin Wright [31] qui, par photolyse éclair de mélanges CS_2–O_2 et CS_2–SO_2, a obtenu le spectre de S_2O, mais n'a pu mettre en évidence celui de SO, alors que les spectres étaient enregistrés environ une milliseconde après l'éclair.

XIV. — Conclusions

Nous avons fait l'étude thermodynamique de la réaction globale

$$SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ .$$

Il est possible d'imaginer diverses réactions intermédiaires, faisant appel notamment à la molécule SO, telles que :

$$SO_2 + 1/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ SO$$

et

$$2\ SO + S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O\ .$$

Cependant, notre étude ne permet pas d'établir quel est le processus de réaction.

Nous pouvons conclure de nos résultats, que le sous-oxyde de soufre, obtenu pour la première fois par Schenk en faisant réagir le soufre sur l'anhydride sulfureux dans une décharge électrique, et par combustion du soufre dans l'oxygène sous faible pression, est l'hémioxyde de soufre S_2O. Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pu mettre en évidence des molécules S_2O_2 et nous avons montré que les molécules S_2O observées ne peuvent provenir de celles-ci. L'existence d'une molécule S_2O_2 semble donc très improbable.

Nous avons montré également l'absence de quantités appréciables de molécules SO dans les produits de la réaction de l'oxygène sur le soufre dans une décharge haute fréquence.

L'étude de la réaction de formation de l'hémioxyde de soufre à l'équilibre nous a permis de calculer la variation d'enthalpie pour la réaction : $SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O$

$$\Delta H^\circ_\circ = 5\ 000 \pm 250\ \text{cal/mole}\ .$$

Nous avons déterminé cette valeur à partir du deuxième principe (variation de K_p avec la température) et à partir du troisième principe (calcul de la somme d'état de la molécule S_2O) et obtenu des résultats concordants.

D'autre part, la chaleur de formation, $\Delta H_f(S_2O\ g)$, que l'on a déduite est compatible avec la valeur déterminée par l'étude des potentiels d'apparition des ions fragments SO^+ issus de SO_2 et de S_2O.

La comparaison des conditions de stabilité des molécules SO et S_2O montre que si à 1 000 °K S_2O prédomine nettement, à 1 500 °K les quantités de SO et S_2O sont du même ordre de grandeur.

Comme nous n'avons pas détecté d'ions SO^+ issus des molécules SO (potentiel d'ionisation théorique = 10,8 ev), il faut admettre que, si des molécules SO sont formées à la température des filaments, il y a rétrogradation de l'équilibre de formation dans la zone du réacteur où la température est très inférieure à celle des filaments.

Pour observer à la fois les molécules SO et S_2O, il faudrait analyser par spectrométrie de masse, les produits de la réaction du soufre sur l'anhydride sulfureux, formés à l'équilibre dans une cellule de Knudsen. En effet, le régime d'écoulement des gaz étant moléculaire dès la sortie de la cellule de Knudsen, on observerait les proportions relatives de S_2, SO_2, S_2O et SO qui existent à la température de la cellule. Une telle étude permettrait en outre d'obtenir une confirmation de la chaleur de formation de SO.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Schenk P. W. — *Z. anorg. und Allg. chem.*, 1933, 215 et 1937, 233. *Chemiker Zeitung*, 1943, 251, n° 20 et 273 n° 21.

[2] Henri et Wolff. — *J. de Phys. Rad.*, 1929, 10, 6, 81.

[3] Martin. — *Phys. Rev.*, 1932, 41, 167.

[4] Kondrat'eva et Kondrat'ev. — *J. Phys. Chem. USSR*, 1940, 14, 1528.

[5] Jones A. V. — *J. Chem. Phys.*, 1950, 18, 1263.

[6] Rao B. S. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1939, 10 A, 491-506.

[7] Vaseduva Murthy A. R. — *Proc. Indian Acad. Sci.*, 1952, 36 A, 388-401.

[8] Lazard B., Nief G. et Roth E. — *Journal de Chim. Phys.*, 1952, 49, n° 2.

[9] Meschi D. J. et Myers R. J. — *J. of Am. Chem. Soc.*, 1956, 78, 6620.

[10] Meschi D. J. et Myers R. J. — *J. of Molecular Spectroscopy* 3, 405-416, 1959.

[11] Field et Franklin. — Electron impact phenomena. Academic Press Inc. Publishers, New York, 1957.

[12] Kiser R. W. — Tables of Ionization potentials. United States Atomic energy Comission. Office of Technical Information, 1960.

[13] Blanchard et Le Goff. — *Canadian J. of chemistry*, 1957, Vol. 35.

[14] Bradt, Mohler, Dibeler. — *J. of Res. of the Nat. Bur. of Stand*, 1956, 57, 223.

[15] Colin R. et Drowart J. — *The J. of Chemical Physics*, Vol. 37, n° 5, 1962.

[16] Berkowitz J. and Marquart J. R. — *J. of Chem. Phys.*, Vol. 39, n° 2, 1963.

[17] Guthrie G. B., Scott D. W. and Waddington G. W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1488, 1954.

[18] Stull and Sinke. — Thermodynamic properties of the elements. Advances in Chemistry Series, n° 18, 1956.

[19] Mackle H. and O'Hare P. A. G. — *Tetrahedron*, 1963, Vol. 19.

[20] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties National Bureau of Standards, Séries III, Table 14.

[21] Saint-Pierre G. et Chipman J. — *J. of the American Chem. Soc.*, 76, 17, 1954.

[22] Burgess G. K. et Waltenberg R. G. — *Bull. U. S. Bur. Stand.*, 1915, 11, 591.

[23] Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Springer. Verlag, 1949.

[24] Handbook of Chemistry and Physics 42 ND édition. Chemical Rubber publishing CO.

[25] Dewing E. W. et Richardson F. D. — *Trans. Faraday Soc.*, 54, 679 (1958).

[26] Reese R. M., Dibeler V. H. et Franklin J. L. — *J. Chem. Phys.*, 29, 880 (1958).

[27] Brewer L. — *J. Chem. Phys.*, 31, 1143 (1959).

[28] Colin R., Goldfinger P., Jeunehomme M. — *Nature*, Lond. 187, 408 (1960).

[29] Norrish R. G. W. et Oldershaw G. A. — *Proc. Roy. Soc.*, A 249, 498 (1958).

[30] Mac Groth W. D. et Mac Garvey J. J. — *J. Chem. Physics*, 37, 1574 (1962).

[31] Wright Franklin J. — J. of Physical Chemistry 64, nov. 1960.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

PRÉPARATION — ANALYSE — ÉTUDE DES CONDITIONS DE FORMATION DE L'HÉMIOXYDE DE SOUFRE

Historique 9
I. — Appareillage 10
II. — Résultats expérimentaux 11
1. — Préparation de l'hémioxyde de soufre 11
2. — Etude du spectre de masse des gaz issus de la décharge 13
3. — Etude de la formation de l'hémioxyde de soufre en fonction des pressions d'oxygène et de soufre dans le réacteur 15
III. — Discussion des résultats 17
IV. — Conclusions 21

SECONDE PARTIE

DÉTERMINATION DE LA CHALEUR DE FORMATION DE L'HÉMIOXYDE DE SOUFRE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE

Introduction 23
I. — Etude des potentiels d'ionisation et d'apparition des molécules SO_2, S_2, S_2O 24
1. — Conditions expérimentales 24
2. — Potentiel d'ionisation de SO_2 24
3. — Potentiel d'ionisation de S_2 26
4. — Potentiels d'ionisation de S_2O et d'apparition des fragments SO^+ 27
II. — Discussion des résultats 27
1. — Discussion des mesures du potentiel d'ionisation de S_2 27
2. — Discussion des mesures du potentiel d'apparition de SO^+ 28
III. — Détermination de la chaleur de formation de S_2O 29
IV. — Calcul des énergies de liaisons dans S_2O et des énergies de rupture en fragments $SO + S$ et $S_2 + O$ 31
V. — Conclusions 32

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE LA FORMATION DE L'HÉMIOXYDE DE SOUFRE

INTRODUCTION 33

I. — APPAREIL 34

II. — PRINCIPE DES MESURES 36

1. — Mesure de la pression de SO_2 36
2. — Mesure de la pression de soufre 36
3. — Mesure de la pression de S_2O 36
4. — Mesure de la température 37

III. — HYPOTHÈSES DE DÉPART 37

IV. — VÉRIFICATION DE LA PREMIÈRE HYPOTHÈSE 38

V. — ETUDE DE LA RÉACTION $SO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows 2\ S_2O$ 40

1. — Etude en fonction de la pression de soufre 40
2. — Etude en fonction de la température 42

VI. — DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 42

VII. — DÉTERMINATION DE ΔH°_T A PARTIR DU DEUXIÈME PRINCIPE 43

VIII. — DÉTERMINATION DE LA SOMME D'ÉTATS DE S_2O 44

1. — Expression de la constante d'équilibre d'une réaction entre gaz parfaits en fonction des sommes d'états 44
2. — Rappel sur les sommes d'états 47
3. — Calcul de la somme d'états de S_2O 49

IX. — DÉTERMINATION DE ΔH°_0 51

X. — COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS 52

XI. — CALCUL DE LA CHALEUR DE FORMATION DE S_2O 55

XII. — DOMAINE DE STABILITÉ DE S_2O 55

1. — Stabilité en présence d'oxygène et de soufre 55
2. — Stabilité en présence de soufre et de SO_2 57

XIII. — COMPARAISON DES CONDITIONS DE STABILITÉ DE SO ET S_2O 58

XIV. — CONCLUSIONS 61

BIBLIOGRAPHIE 63

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

« La séparation isotopique dans les métaux liquides »

Vu et approuvé :
Paris, le 24 Décembre 1963
Le Doyen de la Faculté des Sciences
M. ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
JEAN ROCHE

Imprimé en France. — Imprimerie JOUVE, 15, rue Racine, PARIS
N° 11. — Dépôt légal : 2e trimestre 1964